



Titre: Étude de résistance à la corrosion de biomatériaux émergents : trois alliages de titane bêta et le Ni₂MnGa
Title:

Auteur: Edith Martin
Author:

Date: 2004

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Martin, E. (2004). Étude de résistance à la corrosion de biomatériaux émergents : trois alliages de titane bêta et le Ni₂MnGa [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7419/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7419/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche:
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE RÉSISTANCE À LA CORROSION DE BIOMATÉRIAUX
ÉMERGENTS : TROIS ALLIAGES DE TITANE BÊTA ET LE Ni_2MnGa

Edith MARTIN
INSTITUT DE GÉNIE BIOMÉDICAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE BIOMÉDICAL)
DÉCEMBRE 2004



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-494-01367-2

Our file Notre référence

ISBN: 0-494-01367-2

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DE RÉSISTANCE À LA CORROSION DE BIOMATÉRIAUX
ÉMERGENTS : TROIS ALLIAGES DE TITANE BÊTA ET LE Ni_2MnGa

Présenté par : MARTIN Edith

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., président

M. YAHIA L'Hocine, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'ETAT, membre et codirecteur de recherche

M. GUILLEMOT Fabien, Ph.D., membre

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, Dr L'Hocine Yahia, de m'avoir offert la chance de poursuivre des études supérieures en génie biomédical au sein du Groupe de Recherche en Biomécanique et Biomatériaux (GRBB) et du Laboratoire d'Innovations et d'Analyses des Bioperformances (LIAB) de l'Institut de Génie Biomédical de l'École Polytechnique de Montréal. Je suis, de plus, très reconnaissante de l'opportunité qu'il m'a offerte d'aller effectuer un stage d'un mois à l'Université de Bordeaux 2, à Bordeaux, dans le cadre d'une coopération franco-québécoise.

Aussi, je remercie fortement Dr Oumarou Savadogo, codirecteur de recherche et directeur du Laboratoire d'Électrochimie et des Matériaux Énergétiques. Ses bons conseils et son expertise m'ont fortement aidée et guidée vers l'accomplissement de ce travail. Du même laboratoire, je tiens aussi à dire merci à Teko Napporn et Geoffrey Longtin pour les réponses à mes questions et leur aide lors de problèmes techniques.

Je désire souligner particulièrement le soutien, les conseils, les corrections, l'entraide et surtout l'amitié d'Aziza Manceur, sans qui cette maîtrise aurait probablement pris une toute autre tournure.

Je ne pourrais passer sous silence l'aide apportée par Carole Massicotte, Josée Laviolette, Suzie Poulin et Dominic Cappe, de même que toutes les personnes du CM² mais plus particulièrement Éric Duchesne pour avoir partagé mes découragements de l'Auger...(malgré que Fabrice, Patrick, Pascal mon coloc et les autres ont aussi dû subir mes sautes d'humeur et ma rouspétance)!

J'aimerais remercier les personnes du GRBB/LIAB et les autres étudiants en génie biomédical pour leur amitié, leur aide, leur support ainsi que leur compréhension. Je tiens à remercier spécialement Kaouthar Saidane, Raphaël Guichard, Diane et Julie au secrétariat, Julie Grant, Mélisa Tremblay et plusieurs autres que j'oublie.

Pour avoir accepté d'évaluer mon travail de maîtrise, je tiens à offrir ma gratitude à Dr Sylvain Turenne ainsi que Dr Fabien Guillemot. De même, je tiens à dire un très grand merci à ce dernier ainsi que Charles Baquey pour l'opportunité qu'ils m'ont offerte d'aller faire un stage à Bordeaux dans leur laboratoire, et Dr Ming H. Wu et Dr Calvin Hyatt pour avoir fourni matières à expérience dans le cadre de mon projet de recherche.

Finalement, je tiens à prononcer un merci tout spécial à mon entourage proche pour m'avoir soutenue, endurée et encouragée tout au long de ces interminables deux années et demie! Particulièrement, je tiens à mentionner ma famille et mes amis Olivier, Mireille, Daniel, Phil², Rahan et l'Ombudsband.

À tous, un énorme merci!

Montréal, décembre 2004.

Résumé

Le titane a été introduit dans la fabrication de prothèses pour son excellente résistance en corrosion et sa biocompatibilité. Afin d'augmenter la biocompatibilité et la biofonctionnalité du matériau, le Ti-6Al-4V, un alliage développé initialement pour le domaine aéronautique et possédant de meilleures propriétés mécaniques, a été utilisé. Par contre, dû à l'usure, on retrouvait des débris dans les tissus qui causaient des réactions néfastes chez les patients. La catégorie d'alliages qui présente le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion pour cette application a alors vu le jour : le titane bêta.

Ces alliages ont démontré une meilleure résistance à la corrosion que les autres alliages de titane, ainsi qu'à la fatigue. De plus, son module d'élasticité est plus près de celui des os et il est beaucoup plus faible que celui du titane ou du Ti-6Al-4V, aidant ainsi à prévenir le descellement des prothèses par un mauvais transfert de charge entre l'implant et les cellules osseuses. Encore plus remarquable, certains de ces alliages vont démontrer de l'effet mémoire de forme et de la pseudoélasticité, deux propriétés fonctionnelles exceptionnelles permettant d'effectuer des opérations minimalement invasives. On peut notamment espérer les utiliser pour faire des stents vasculaires, des filtres sanguins, certains instruments chirurgicaux ou des plaques et des vis de fixation osseuse.

Un autre type d'alliage récemment développé a démontré un certain intérêt pour sa mémoire de forme et sa pseudoélasticité activé par l'application d'un champ magnétique externe. Cet alliage, le Ni_2MnGa , a beaucoup été étudié récemment par différents groupes de recherche au Japon, en Chine, en Europe, en Russie et en Amérique du Nord. Il pourrait être utilisé comme matériau de remplacement à mémoire de forme ou comme actionneur ou piézoélectrique dans un microdispositif ayant une application bien précise, par exemple le nettoyage d'artères bouchées par l'excès de cholestérol.

Avant de commercialiser et d'implanter un alliage récemment développé, celui-ci doit subir toute une batterie de tests pour évaluer sa biocompatibilité et ses propriétés mécaniques. Le corps étant principalement formé d'eau et de sels, l'étude préliminaire de la biocompatibilité consiste à effectuer des essais de corrosion pour évaluer le comportement du matériau lorsque soumis à des conditions agressives semblables à celles rencontrées *in vivo*.

Dans le cadre de ce mémoire, ces tests ont donc été effectués sur trois alliages de titane de type bêta récemment développés par la compagnie Memry Corporation (USA) ainsi que TIMET, le dernier ayant subi divers traitements thermiques à l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (INSERM), à l'Université de Bordeaux 2 en France. Un autre alliage, le Ni_2MnGa , produit par la Défense Nationale Canadienne, a aussi subi ces essais puisque ses propriétés fonctionnelles pourraient être très utiles dans certaines applications biomédicales. Les essais de corrosion ont été accompagnés par la caractérisation de la surface avec différentes techniques : la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS), la spectroscopie d'électrons Auger (AES), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'angle de contact. Certains échantillons ont été soumis à plusieurs cycles de corrosion afin d'évaluer le comportement du matériau à long terme.

Les tests de corrosion ont démontré que les alliages de titane bêta sont très résistants à la corrosion, mais la résistance dépend de certains facteurs. En effet, un alliage ayant subi un traitement de surface pour augmenter l'homogénéité de la couche d'oxyde (passivation à l'acide) est plus résistant à la corrosion que le même alliage poli mécaniquement seulement. Aussi, la répartition des différentes phases présentes dans la microstructure (α , β et ω) a une influence sur la stabilité de la couche d'oxyde, et par le fait même sur la résistance en corrosion. Une microstructure principalement formée de grains en phase β et dont les autres phases présentes sont réparties de façon homogène a une meilleure résistance à la corrosion qu'un alliage en phase α - β . Ce phénomène est

observé parce que la phase alpha, moins résistante à la corrosion que la phase bêta, est située particulièrement aux joints des grains en phase bêta et forme elle aussi des grains.

Les analyses XPS ont montré la présence de calcium et de phosphore, ainsi que la disparition des éléments d'alliages. De plus, l'oxyde de titane majoritairement trouvé est le TiO_2 , oxyde le plus stable. On a aussi observé une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde causée par l'oxydation de la surface lors de la corrosion, et l'intégration de calcium et de phosphore au sein de celle-ci. Les surfaces observées n'ont exposé aucune trace de corrosion par piqûration, même après huit cycles de corrosion. L'énergie libre de surface des échantillons étudiés est augmentée par l'oxydation, mais sa valeur demeure relativement près de celle où les cellules et protéines s'adsorbent à la surface du titane lorsque celui-ci est implanté.

Dans le cas du Ni_2MnGa , les tests de corrosion ont montré que cet alliage est très susceptible à la corrosion par la faible résistance de sa couche d'oxyde protectrice. En effet, cette dernière s'est rompue et s'est reformée à de très faibles potentiels, montrant la vulnérabilité de cet alliage à la piqûration. Les analyses AES ont montré que la couche d'oxyde initiale est très mince, et formée des trois éléments de l'alliage. La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer, après corrosion, une surface très attaquée par la corrosion généralisée et les piqûres. Cet endommagement nous a empêché d'effectuer une analyse de la couche d'oxyde après les tests de corrosion. Avec les résultats obtenus, on peut conclure que cet alliage ne doit pas entrer en contact avec les cellules, tissus ou os du corps. Un traitement de surface pourrait augmenter sa résistance à la corrosion, de même qu'une microstructure monocristalline. Mais la réactivité du gallium nous fait supposer que ce ne sera pas suffisant. Un revêtement de polymère devrait plutôt être envisagé afin d'éviter tout contact du Ni_2MnGa avec les fluides corporels.

Abstract

Titanium has been introduced in prosthesis fabrication because of its excellent corrosion resistance and its biocompatibility. In order to increase its biocompatibility and its biofunctionality, the Ti-6Al-4V, an alloy initially developed for the aeronautic domain and which possesses better mechanical properties, has been used. However, because of wear, debris were found in tissues, causing adverse reaction in patients. The best combination of mechanical properties and corrosion resistance was found in a newly developed alloy category: beta titanium.

This alloy has shown a better corrosion and wear resistance than other titanium alloys. Also, its elastic modulus is closer than the one of bone and is much lower than titanium or Ti-6Al-4V, which help to prevent prosthesis loosening because of stress shielding between cells and the implant. Even more remarkable, some of these alloys will show shape memory effect and pseudoelasticity, two exceptional functional properties that allow minimally invasive surgery. We can particularly hope to use them for vascular stents, blood filters, specific surgical instruments or for bone fixation plates and screws.

Another newly developed alloy showed a certain interest because of its shape memory effect and pseudoelasticity activated by the application of an external magnetic field. This alloy is Ni_2MnGa and has been recently much studied by different research groups in Japan, China, Europe, Russia and North America. It could be used as replacement shape memory material or as actuator or piezoelectric in a specific microdevice application, like cleaning arteries of cholesterol excess.

Before commercializing and implanting a recently developed alloy, it has to be submitted to several tests to evaluate its biocompatibility and mechanical properties. Because human body is mainly composed of water and salts, the preliminary

biocompatibility study consists in carrying out corrosion tests to evaluate the material behavior when submitted to aggressive conditions as encountered *in vivo*.

In this work, these tests have been carried out on three beta titanium alloys recently developed by Memry Corporation (USA) and TIMET, the last one has been thermally treated at National Institute of Health and Medical Research (INSERM), at Bordeaux 2 University in France. Another alloy, Ni₂MnGa, made by Defence R&D Canada-Atlantic Emerging Materials, has also been submitted to corrosion test because of its functional properties that could be useful for certain biomedical application. Corrosion tests have been followed by surface characterization with different techniques: X ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES), scanning electron microscopy (SEM) and contact angle. Some samples have been submitted to several corrosion cycles in order to evaluate long-term behavior of the material.

Corrosion tests have shown that beta titanium alloys are very corrosion resistant, but this resistance relies on different factors. An alloy submitted to a surface treatment to increase the oxide layer homogeneity (acid passivation) is more corrosion resistant than the same alloy only mechanically polished. Also, the different phases repartition within the microstructure (α , β et ω) influence the oxide layer stability, and, by the way, the corrosion resistance. A microstructure mainly composed of beta phase grains with all other present phases homogeneously distributed possesses a better corrosion resistance than an α - β phase alloy. This phenomenon is observed because the alpha phase, less resistant to corrosion than beta phase, is particularly situated at beta grains boundaries and also forms its own grains.

XPS analyses have shown the presence of calcium and phosphorus and the disappearance of alloying elements. Also, TiO₂ is the major titanium oxide to be present, which is the most stable. We also observed an increase in oxide layer thickness caused by surface oxidation resulting from corrosion, and by the integration of calcium

and phosphorus through the oxide layer. Examined surface showed no trace of pitting corrosion, even after eight corrosion cycles. The surface free energies of studied samples are increased by oxidation, but its values stay relatively close to the one where cells and proteins adsorb on implanted titanium surface.

In the case of Ni_2MnGa , corrosion tests have demonstrated that this alloy is very susceptible to corrosion by the poor resistance of its protective oxide layer. Effectively, it breaks and forms back at very low potentials, giving this alloy vulnerability to pitting corrosion. AES analyses showed that the initial oxide layer is very thin and contains the three alloying elements. Scanning electron microscopy allowed us to observe, after corrosion, a very damaged surface with generalized and pitting corrosion. This damage made impossible AES analyses after corrosion tests. With the obtained results, we can conclude that this alloy should never get in contact with cells, tissues or bones. A surface treatment could increase its corrosion resistance, as well as a single crystal structure. But gallium reactivity and toxicity make us suppose that it won't be sufficient. A polymer coating should be envisaged in order to avoid any contact between Ni_2MnGa and body fluids.

Table des matières

Remerciements.....	iv
Résumé.....	vi
Abstract.....	ix
Table des matières.....	xii
Listes des tableaux	xvi
Liste des figures.....	xvii
Liste des sigles et abréviations.....	xix
CHAPITRE 1. Introduction.....	1
CHAPITRE 2. Revue de littérature.....	6
2.1 Le titane et ses alliages.....	6
2.1.1 Historique.....	6
2.1.2 Phases.....	7
2.1.3 Traitements thermiques.....	9
2.1.4 Propriétés mécaniques.....	10
2.1.5 Propriétés fonctionnelles.....	11
2.1.5.1 Transformation martensitique	11
2.1.5.2 Effet mémoire de forme	14
2.1.5.3 Pseudoélasticité	14
2.2 Ni_2MnGa	16
2.2.1 Historique.....	16
2.2.2 Propriétés fonctionnelles.....	16
2.2.2.1 Effet mémoire de forme	16

2.3	Corrosion des alliages	18
2.3.1	Types de corrosion en milieu corporel.....	20
2.3.1.1	Corrosion généralisée.....	20
2.3.1.2	Corrosion localisée.....	23
2.3.1.3	Autres types de corrosion.....	24
2.3.2	Solutions physiologiques	25
2.3.3	Corrosion du titane et ses alliages.....	26
2.3.3.1	Mécanismes de résistance à la corrosion	26
2.3.3.2	Influence du traitement de surface	28
2.3.3.3	Influence de la microstructure.....	29
2.3.3.4	Corrosion in vitro	30
2.3.3.5	Corrosion in vivo	34
2.3.4	Corrosion de Ni_2MnGa	34
CHAPITRE 3. Objectifs.....		36
3.1	Objectif général.....	36
3.2	Objectifs spécifiques	36
CHAPITRE 4. Procédures expérimentales.....		37
4.1	Matériaux	37
4.1.1	Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al.....	37
4.1.2	Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al.....	37
4.1.3	Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al.....	38
4.1.4	Ni_2MnGa	39
4.2	Méthodes d'analyses	39
4.2.1	Caractérisation de surface	39
4.2.1.1	Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS).....	39
4.2.1.2	Spectroscopie à électrons Auger (AES).....	40
4.2.1.3	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
4.2.1.4	Angle de contact.....	40

4.2.2 Tests de corrosion	41
4.2.3 Absorption atomique.....	43
4.2.4 Analyses statistiques	44
CHAPITRE 5. Corrosion d'un alliage de β-Ti : Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al...	45
5.1 Abstract	48
5.2 Introduction	49
5.3 Materials and methods	52
5.3.1 Materials.....	52
5.3.2 Corrosion tests.....	53
5.3.3 Detection of ion dissolution	54
5.3.4 Surface Analysis	54
5.3.5 Surface energy.....	55
5.4 Results	55
5.4.1 Corrosion tests.....	55
5.4.2 Surface characterization	58
5.5 Discussion	62
5.6 Conclusion	66
5.7 Acknowledgements	66
5.8 References	66
CHAPITRE 6. Corrosion d'un alliage de β-Ti : Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al..	70
6.1 Test de corrosion.....	70
6.2 Caractérisation de surface	72
6.2.1 Spectroscopie de photoélectrons à rayons X.....	72
6.2.2 Spectroscopie à électrons Auger	74
6.2.3 Microscopie électronique à balayage	76
6.2.4 Angle de contact.....	77

CHAPITRE 7. Corrosion d'un alliage de β -Ti : Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al...	78
7.1 Test de corrosion	78
CHAPITRE 8. Corrosion d'un alliage de Ni_2MnGa	81
8.1 Tests de corrosion	81
8.2 Caractérisation de surface	82
8.2.1 Spectroscopie à électrons Auger	82
8.2.2 Microscopie électronique à balayage	83
CHAPITRE 9. Discussion	85
CHAPITRE 10. Conclusion et perspectives.....	92
Références	96

Listes des tableaux

Tableau 2.1: Propriétés mécaniques de biomatériaux et certains nouveaux alliages.....	10
Tableau 2.2: Composition ionique de la solution de Hank's et du sang chez l'homme ..	26
Tableau 2.3: Paramètres de corrosion de différents biomatériaux testés dans des conditions semblables mais parfois non identiques	33
Tableau 2.4 : Paramètres de corrosion d'un alliage de Ni ₂ MnGa.....	34
Tableau 4.1: Traitements thermiques et microstructure des alliages de Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al.....	38
Table 5.1: Corrosion parameters of β -Ti alloy after 1 to 8 cycles of cyclic polarization	57
Table 5.2: XPS analysis - Atomic percentage of elements	58
Table 5.3: Oxide layer thickness measured by AES	59
Table 5.4: Surface tension resulted from contact angles.....	61
Tableau 6.1 : Paramètres de corrosion du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al	71
Tableau 6.2 : Composition par XPS du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al avant et après corrosion.....	73
Tableau 6.3 : Épaisseurs des couches d'oxyde du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al avant et après la corrosion.....	75
Tableau 6.4 : Énergies libres de surface du titane Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al	77
Tableau 7.1: Paramètres de corrosion du titane Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al pour 6 cycles....	80
Tableau 8.1: Paramètres de corrosion du Ni ₂ MnGa.....	81
Tableau 9.1: Comparaison des paramètres de corrosion de biomatériaux et les 4 alliages du présent travail après 1 cycle de corrosion	86

Liste des figures

Figure 1.1: Applications des alliages à mémoire de forme dans le domaine biomédical ..	4
Figure 2.1: Diagramme de phase pseudobinaire d'alliages de titane	8
Figure 2.2 : Diagramme d'état d'un AMF	12
Figure 2.3 : Formation de la martensite par refroidissement et déformation	13
Figure 2.4 : Représentation d'un chargement pseudoélastique	15
Figure 2.5: a) Moments magnétiques sans champ externe, b) réalignement avec application du champ magnétique.....	18
Figure 2.6 : Diagrammes d'équilibre potentiel/pH a) pour le titane, b) zone d'action des composés corporels et c) pour les oxydes de titane	22
Figure 2.7 : Représentation schématique des différents types de piqûres.....	23
Figure 2.8 : Différents types de courbes obtenus après la polarisation cyclique	31
Figure 4.1 : Montage pour effectuer des tests de corrosion	42
Figure 4.2: Cellule électrochimique.....	42
Figure 5.1: Microstructure of beta titanium Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al (500X)	52
Figure 5.2: Representative Cyclic Polarization curve of β -Ti	56
Figure 5.3: Overlaid cyclic polarization curves after the 4 th and the 5 th cycle.....	57
Figure 5.4: AES depth profile of β -Ti after corrosion	59
Figure 5.5: SEM pictures of beta-titanium samples at magnification of 1000X A) initial sample, B) after 1 cycle of corrosion, C) after 4 cycles of corrosion and D) after 8 cycles of corrosion.....	61
Figure 6.1 : Courbes de polarisation cyclique de beta titane a) mécano-poli et b) passive à l'acide.	70
Figure 6.2 : Survol XPS du Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al après la corrosion.....	72
Figure 6.3 : Spectre AES typique du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al après corrosion	74
Figure 6.4 : Profil de concentration AES typique du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al après corrosion	75

Figure 6.5 : Micrographies prises au MEB du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al: a) échantillon initial mécano-poli, b) échantillon initial passivé à l'acide, c) échantillon mécano-poli après la corrosion et d) échantillon passivé après la corrosion.....	77
Figure 7.1: Courbes juxtaposées de polarisation cyclique du Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al.....	79
Figure 7.2: Métallographie du Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al a) grossissement de 100X et b) grossissement de 200X.....	79
Figure 8.1 : Courbe de polarisation cyclique du Ni ₂ MnGa.....	81
Figure 8.2: Profil de concentration du Ni ₂ MnGa avant corrosion	82
Figure 8.3 : Micrographies (MEB) de la surface du Ni ₂ MnGa à 100X (a, c) et 1000X (b, d) avant le test de corrosion (a, b) et après corrosion (c, d).....	83

Liste des sigles et abréviations

316L	Acier inoxydable de type 316L
AES	<i>Auger electron spectroscopy</i> (Spectroscopie à électrons Auger)
A _f	<i>Austenite Finish</i> (Température de fin de transformation d'austénite)
Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium
AMF	Alliage à Mémoire de Forme
AMFM	Alliage à Mémoire de Forme Magnétique
ANOVA	<i>Analyse of variance</i> (Analyse de variance)
A _s	<i>Austenite Start</i> (Température de début d'austénite)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Société Américaine des Tests et Matériaux)
c.c.	Cubique centré
CoCrMo	Cobalt-Chrome-Molybdène
C.R.	Taux de corrosion (Corrosion Rate)
E _b	<i>Breakdown Potential</i> (Potentiel de rupture de la couche d'oxyde)
E _{corr} , E _c	Potentiel de corrosion
E _p , E _{rep}	Potentiel de repassivation (protection)
GPa	Giga Pascal
H	Champ magnétique
h.c.	Hexagonal compact
i _c , i _{corr}	Densité de courant de corrosion
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
M _f	<i>Martensite Finish</i> (Température de fin de martensite)
Mo _(eq)	Molybdène équivalent
MPa	Méga Pascal
M _s	<i>Martensite Start</i> (Température de début de martensite)
NA	<i>Non Available</i> (Non disponible)

Ni-Mn	Nickel-Manganèse
Ni ₂ MnGa	Nickel-Manganèse-Gallium
NiTi	Nickel-Titane
OCP	<i>open circuit potentiel</i> (potentiel en circuit ouvert)
PCO	Potentiel en circuit ouvert
SCE	<i>Saturated calomel electrode</i> (Électrode à calomel saturé)
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopie électronique à balayage)
SiC	Silicium-Carbone
SMA	Shape Memory Alloy (Alliage à mémoire de forme)
σ_{Ms}	Contrainte de début de formation de martensite
σ_{Mf}	Contrainte de fin de formation de martensite
T _c	Température de Curie
TiO ₂ , TiO, Ti ₂ O ₃	Oxydes de titane
Ti-xM	Alliage de titane, x = pourcentage massique, M = élément
XPS	<i>X ray photoelectron spectroscopy</i> (Spectroscopie de photoélectrons à rayons X)

CHAPITRE 1. Introduction

L'utilisation de biomatériaux a été constatée chez les Égyptiens il y a de cela plusieurs milliers d'années. Ces derniers utilisaient alors os et ivoire pour le remplacement partiel ou total de dents chez les riches pharaons. La science du génie biomédical date donc de l'Antiquité, mais il faudra par contre attendre l'ère technologique du 20^e siècle pour voir les avancées dans les biomatériaux prendre tout un essor.

Un matériau non biologique implanté dans un corps humain peut entraîner plusieurs réactions, désirables ou non. On cherchera alors à dénicher un matériau qui pourra être qualifié de biocompatible. La biocompatibilité est l'habileté d'un matériau à bien remplir sa fonction lorsqu'il est implanté, tout en provoquant une réponse appropriée de son hôte (Ratner, 2001).

Présentement, plusieurs types de matériaux sont soit à l'étude ou déjà en utilisation, ceux-ci étant aussi bien des plastiques et des composites que des matériaux métalliques. Ces derniers sont notamment utilisés dans l'orthodontie, pour la fabrication de stents ou de cathéters, pour la fabrication d'implants de remplacement articulaire ou encore des plaques et des vis pour la fixation de fracture osseuse (Schetky et al., 1999, Williams, 2001). Le titane a su attirer l'attention des ingénieurs biomédicaux depuis quelques décennies car, en plus d'être un métal possédant une excellente résistance mécanique ainsi qu'à la corrosion, il ne provoque aucune réaction allergique. Il possède donc une des meilleures biocompatibilités de tous les matériaux métalliques présentement utilisés comme biomatériaux (Niinomi, 2003).

Le titane a été introduit dans la fabrication d'implants pour le remplacement d'articulations telles la hanche et le genou. Mais lorsque implantée, la prothèse est soumise à plusieurs agressions mécaniques et environnementales. Pour augmenter la pérennité fonctionnelle de l'implant, le biomatériau idéal doit répondre à plusieurs

critères. Le titane s'est avéré remplir toutes ces conditions, alors que l'acier inoxydable, le CoCrMo et le NiTi ont démontré un module d'élasticité trop élevé ainsi qu'une biocompatibilité laissant à désirer.

L'implant en service subira le frottement sur d'autres pièces formant l'articulation artificielle, et endurera aussi les chocs lors des déplacements. De plus, le corps et les fluides corporels étant principalement formés d'eau et de sels, le matériau sera soumis à des phénomènes de corrosion et larguera des ions dans les fluides et tissus environnants. Ces agressions justifient amplement que les biomatériaux métalliques doivent : i) pouvoir supporter des contraintes mécaniques élevées en mode dynamique, ii) démontrer une excellente résistance en corrosion et être biocompatibles. Il est aussi important de tenir compte des coûts de mise en forme des produits qui permettront au patient d'avoir accès aux implants. (Black, 1998, Williams, 2001).

D'autres propriétés sont aussi nécessaires pour assurer la pérennité fonctionnelle de l'implant, soit un faible module d'élasticité et une adhésion cellulaire, qui sont désormais essentiels pour faciliter et prolonger l'implantation. Des études ont montré qu'un transfert de charge insuffisant de l'implant à l'os adjacent peut causer la résorption de celui-ci, entraînant un descellement de l'implant. Afin d'éviter de briser brutalement l'os à cause de la grande différence de rigidité, un module d'Young plus bas est désiré. L'ostéoconduction est la propriété qu'ont certains matériaux de créer une liaison intime entre le tissu et l'implant, empêchant l'implant de bouger et permettant d'établir un lien solide entre les tissus osseux et l'implant, phénomène appelé osséointégration (Black, 1998, Long et al., 1998, Niinomi, 2003, Williams, 2001).

Plusieurs types de corrosion peuvent agir sur le matériau implanté et engendrer sa dissolution et le relâchement d'ions dans le milieu environnant. Les différents types de corrosion sont : la corrosion uniforme; la corrosion par crevasse; la corrosion par piqûration; la corrosion galvanique; la corrosion par fatigue, la corrosion sous

contraintes et la corrosion dans des milieux biologiques tels les protéines ou des bactéries (Williams, 2001). Une résistance accrue améliorera la durabilité et la performance de la prothèse en tant que structure d'ingénierie, ainsi que les réactions biologiques et physiologiques face aux débris de corrosion (Bundy, 1994).

Tel que mentionné précédemment, le titane se démarque des autres biomatériaux par l'ensemble de ses propriétés recherchées dans le domaine biomédical. Mais afin de mieux combler à toutes les insuffisances que le titane renferme pour être un bon candidat, donc de respecter le cahier des charges, la recherche s'est élargie à de nouvelles compositions d'alliage de titane. Un des alliages les plus étudié présentement est le titane de type bêta, ce dernier possédant le meilleur compromis entre la résistance à la corrosion et la résistance mécanique. De plus, en effectuant des traitements thermiques et de surface, il est possible d'augmenter la résistance à la corrosion des matériaux, ainsi que leur biocompatibilité.

Certains alliages de titane bêta et quelques autres sont pourvus de qualités exceptionnelles. Ces propriétés fonctionnelles maintenant très courues dans le développement de certaines nouvelles applications biomédicales sont l'effet mémoire de forme ainsi que la pseudoélasticité. Brièvement et respectivement, ces deux propriétés sont le retour à une forme prédéterminée suite à une déformation mécanique soit par chauffage, ou encore par relâchement de la contrainte appliquée. Ces propriétés sont possibles grâce à la transformation de phase lors de la déformation. Ces aptitudes étonnantes sont à la base de récentes innovations médicales, notamment lors de chirurgies orthopédiques, cardiovasculaires, gastro-entérologiques, urologiques et orthodontiques.

Lors de ces opérations, les propriétés fonctionnelles permettent la chirurgie minimalement invasive (c'est-à-dire provoquant moins de lésions) ainsi qu'une simplification des interventions; le recouvrement rapide des capacités du patient est

aussi un avantage apporté par les alliages à mémoire de forme (Yahia et al., 2000). La figure suivante résume les domaines d'application des alliages à mémoire de forme (AMF) en génie biomédical.

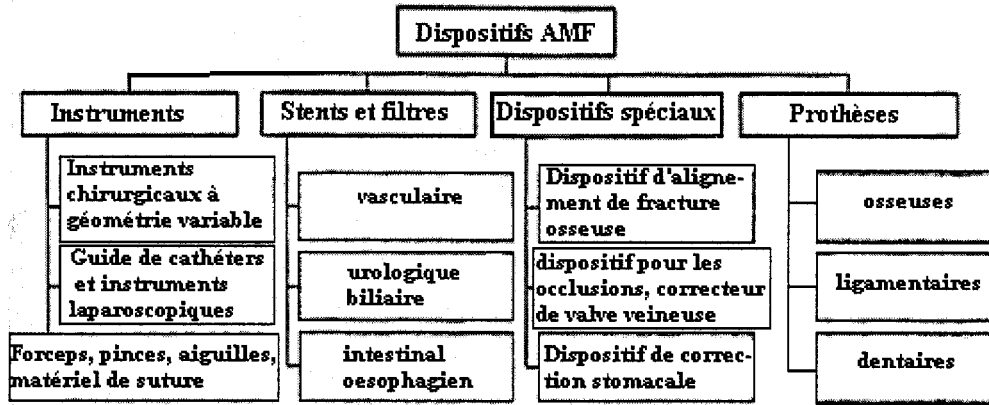


Figure 1.1: Applications des alliages à mémoire de forme dans le domaine biomédical (Torra et al., 2003)

Nous nous proposons donc, dans le présent mémoire, d'évaluer la résistance en corrosion de trois alliages de titane bêta développés pour le domaine biomédical, ainsi qu'un alliage de Ni_2MnGa polycristallin. Deux des alliages de titane ainsi que le Ni_2MnGa ont démontré de la pseudoélasticité ainsi que de la mémoire de forme, d'où l'intérêt d'évaluer leur résistance en corrosion. De plus, un des alliages de titane a subi deux traitements de surface différents, permettant d'effectuer une comparaison de la résistance en corrosion de matériaux modifiés en surface pour augmenter la biocompatibilité. Quant à lui, le troisième alliage de titane sera plutôt étudié pour évaluer la résistance en corrosion des différentes microstructures qui peuvent être obtenues par des traitements thermiques distincts, ceux-ci formant de nouvelles phases et les répartissant différemment au sein du matériau. Suivant les tests de corrosion, diverses techniques de caractérisation de surface seront employées afin de déterminer les variations de la composition de la surface, de l'épaisseur de la couche d'oxyde, de la morphologie ainsi que l'énergie libre de surface.

Les résultats des quatre alliages sont présentés dans des chapitres distincts. Nous nous attendons à observer une grande résistance à la corrosion des alliages de titane, tel que montré dans plusieurs autres études. Aussi, l'effet du traitement de surface devrait être positif sur la résistance. Par contre, la stabilité de la couche d'oxyde reste à déterminer, celle-ci étant étroitement reliée à sa composition. Quant au Ni_2MnGa , sa résistance à la corrosion semble être limitée. Des dépôts de Ni-Mn augmentent la résistance en corrosion d'aciers, mais le gallium, extrêmement réactif et instable, devrait engendrer des réactions indésirables lors des essais.

Le présent travail comprendra finalement une discussion des résultats, individuelle et comparée, pour tous les alliages étudiés, ainsi qu'une brève conclusion et les perspectives à entrevoir pour l'avenir de ces matériaux.

CHAPITRE 2. Revue de littérature

2.1 Le titane et ses alliages

2.1.1 Historique

Le titane trouva son usage dans le milieu industriel vers la fin des années 1940 et fut rapidement investigué pour être utilisé dans le domaine biomédical pour la fabrication d'implants. Durant les années 1950-1960, il fut utilisé un peu aux États-Unis, mais beaucoup en Angleterre. Dans les années '70, le titane pur était utilisé pour fabriquer des implants car il démontrait une meilleure résistance à la corrosion et occasionnait une plus grande tolérance des tissus face au corps étranger. Par contre, l'acier inoxydable possédait tout de même de meilleures résistances mécaniques ainsi qu'à l'usure (Wang, 1996).

C'est ainsi qu'à la fin des années '70, l'alliage Ti-6Al-4V devint intéressant car il offrait une grande résistance mécanique, un faible module d'élasticité, une excellente résistance en corrosion, tout en provoquant une bonne réponse tissulaire. Mais la formation de débris noirs dans les tissus autour des implants amena à rechercher des alliages plus résistants à l'usure, ou encore à développer des revêtements ou des traitements de surface (Wang, 1996).

Le titane a souvent démontré une excellente biocompatibilité de même qu'une osséointégration accrue (Black, 1998). Par contre, les alliages de titane à utilisation orthopédique doivent désormais posséder un plus faible module d'élasticité, une excellente résistance mécanique, la résistance en corrosion, une bonne formabilité et ne pas posséder d'éléments d'alliage considérés toxiques (Wang, 1996).

2.1.2 Phases

Le titane pur possède une température de transformation de la phase α à β de 882°C. Ces deux phases ont respectivement une structure cristalline cubique centrée (c.c.) et hexagonale compacte (h.c.). En alliant le titane avec des éléments stabilisateurs de la phase bêta, celle-ci devient stable à plus basse température; les éléments alpha stabilisants, au contraire, augmentent la température de transformation en rendant la phase alpha stable à plus haute température.

Plus le contenu du titane en éléments bêta stabilisants est élevé, plus la microstructure bêta est stable. Les éléments bêta stabilisants sont entre autres le vanadium, le molybdène, le niobium, le fer, tandis que l'oxygène et l'aluminium sont stabilisateurs de la phase alpha. La phase bêta a une plus grande capacité à intégrer des éléments interstitiels en solution solide et la teneur en éléments bêta stabilisants se calcule en poids équivalent de molybdène (Mo_{eq}) comme suit (Eylon et al., 1994):

$$Mo_{eq}(\%pds) = 1,0Mo + 0,67V + 0,44W + 0,28Nb + 0,22Ta + 2,9Fe + 1,6Cr - 1,0Al.$$

Un alliage ayant moins de 8% de molybdène équivalent est classé comme un alliage en phase $\alpha+\beta$ enrichi en phase bêta. Entre 8 et 30%, l'alliage est de type métastable, et au-dessus de 30% on est en présence d'un alliage en phase bêta stable (voir figure 2.1) (Eylon et al., 1994).

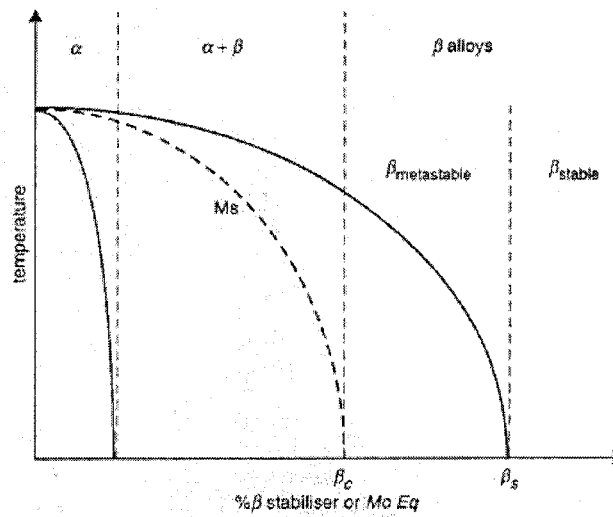


Figure 2.1: Diagramme de phase pseudobinaire d'alliages de titane (Guillemot et al., 2004)

Le titane en phase métastable peut se transformer de l'austénite en martensite pendant une déformation, ce qui lui donne de meilleures propriétés mécaniques telles une bonne ductilité et une meilleure ténacité. Ce phénomène peut aussi lui conférer une autre propriété plus exceptionnelle : la pseudoélasticité ou superélasticité (Niinomi et al., 2002). Cette dernière propriété est traitée dans la section 2.1.5.3.

Il est possible d'observer l'apparition d'une troisième phase ω . Celle-ci peut précipiter lors d'un vieillissement à basse température dans les alliages en phase bêta lorsque le Mo_{eq} est relativement faible, formant la phase ω_{iso} (isothermique), ou encore lors d'une trempe, formant alors la phase ω_{ath} (athermique) (Guillemot et al., 2004, Prima et al., 2001). Cette nouvelle phase amène une augmentation de la résistance mécanique mais une diminution de l'élongation (Kuroda, 1998). La phase ω_{iso} peut jouer un rôle comme précurseur dans la formation d'une phase secondaire α_{sec} extrêmement fine (de l'ordre du nanomètre) et dispersée lors d'un vieillissement à température moyenne (Prima et al., 2001).

2.1.3 Traitements thermiques

De façon générale, la microstructure du titane de type bêta est obtenue en deux ou plusieurs étapes de chauffage et de refroidissement. L'alliage est d'abord chauffé une fois au-dessus de la température de transition de la phase α à β lors de son élaboration, puis refroidi à l'eau ou à l'air. Il subit ensuite un vieillissement à une température se situant sous le β transit et est refroidi à l'air. La microstructure est alors une matrice en phase β comprenant des précipités uniformément distribués de phase α et de petite taille. Un traitement thermique entre ces deux étapes amène l'apparition de joints de grain de phase α dans la microstructure (Jha et al., 2000).

La stabilité de la phase bêta est influencée, en plus de par la composition, par la température de chauffage ainsi que le mode de refroidissement. Plus la température de trempe est basse et le temps de refroidissement est court (comme une trempe à l'eau), plus la microstructure est métastable (Niinomi et al., 2002).

Il est possible d'observer la précipitation des phases α et ω lors du vieillissement. La taille et la quantité de ces précipités varient selon les conditions de vieillissement. Une température élevée amène des précipités plus grands, et un temps plus long augmente le nombre de précipités (Huang et al., 1994). Un alliage de titane bêta verra alors sa résistance à la traction augmenter, tandis que son allongement diminue (Bhambri et al., 1996, Niinomi et al., 2002, Niinomi, 2003).

Faire vieillir très rapidement le titane bêta entre 250 et 550°C permet à un alliage pseudoélastique d'avoir un retour élastique amélioré (Wu, 2003). Par contre, le vieillissement n'est pas toujours bénéfique puisqu'il peut entraîner l'augmentation du module d'élasticité, la perte de pseudoélasticité et de ductilité, notamment lors de surchauffage (Bhambri et al., 1996, Schetky et al., 1999).

2.1.4 Propriétés mécaniques

Par rapport au titane et au Ti-6Al-4V, les alliages de titane bêta offrent une faible densité, une meilleure rigidité, un module d'Young se rapprochant de celui de l'os (qui varie entre 10 et 20 GPa selon que l'os est spongieux ou cortical), une bonne formabilité et la possibilité d'être soudés à d'autres pièces (Schetky et al., 1999). Il possède aussi une meilleure résistance à la fatigue que le titane pur, une meilleure ténacité et une grande résistance à l'abrasion (Jha et al., 2000, Long et al., 1998, Peters et al., 2001, Wang et al.(1), 1996). Le tableau suivant compare certaines propriétés mécaniques de différents matériaux métalliques utilisés dans la fabrication d'implants.

Tableau 2.1: Propriétés mécaniques de biomatériaux et certains nouveaux alliages (Black, 1999, Kuroda et al., 1998, Long et al., 1998, , Schetky, 1999, Torra et al., 2003, Wang, 1996. Wang et al.(1), 1996)

Phase	Alliages	Module d'Young (GPa)	Résistance en traction (MPa)	Élongation (%)	Limite en fatigue (MPa)
---	CoCrMo	200-230	600-1795	> 2	400-500
---	Acier inoxydable 316L	200	465-950	12-55	440
---	NiTi (austénite)	80	800-1800	40-50	NA
α	Ti pur	105	785	20	430
$\alpha+\beta$	Ti-6Al-4V	115	850	15	500
β	Ti-29Nb-13Ta*	65	1050	25	NA
β	Ti-13Nb-13Zr	79-84	980	10-16	500
β	Ti-15Mo	78	875	21	~500
β	Ti-12Mo-6Zr-2Fe	74-85	1100	18-22	525

* En gras : Nouveaux alliages

2.1.5 Propriétés fonctionnelles

2.1.5.1 Transformation martensitique

La transformation martensitique est un changement de phase de l'austénite (phase mère) à la martensite, ces deux phases ayant la même composition mais pas la même structure cristalline. Ce phénomène est très rapide (près de la vitesse du son), et n'implique pas la diffusion mais plutôt le déplacement en bloc d'atomes sur une très courte distance (inférieure à la distance atomique). On observe cette transformation car l'énergie libre de la martensite est plus faible que celle de l'austénite, permettant au réseau cristallin d'être plus stable énergétiquement. Le plan d'habitat dans lequel la martensite se forme est commun avec la phase parente, ne nécessitant ainsi aucune déformation plastique pour maintenir la martensite formée (Porter et al., 1992).

La martensite se forme progressivement sous forme de plaquettes, là où les champs de contraintes internes le favorisent, continuant sa formation jusqu'à ce qu'elle rencontre d'autres plaquettes. Et lors de la transformation inverse (de martensite à austénite), les plaquettes de martensite décroissent, retournant à l'arrangement cristallographique initial (Trochu et al., 1997).

La martensite se forme par un phénomène ressemblant au maclage. Ce dernier consiste en la formation d'une macle par un changement dans l'orientation des atomes, afin d'accommoder la déformation plastique du matériau. Ceci se produit par cisaillement pur, formant ainsi l'image miroir des atomes de la phase mère et conservant la même structure cristalline. Dans le cas de la transformation martensitique, on observe ensuite la rotation du réseau pour revenir à sa position initiale (Porter et al., 1992).

Lors de la transformation martensitique, les atomes se déplacent et créent un cisaillement interne. On observe aussi une légère augmentation de volume dans le grain,

mais la contrainte que ce changement de volume crée est minime par rapport au cisaillement crée par la transformation elle-même. Aussi, afin de minimiser l'énergie interne, le cisaillement est accommodé par la formation de variantes de martensite complémentaires, conservant ainsi le volume macroscopiquement (Trochu et al., 1997).

Les transformations de phase ont lieu à des températures bien précises selon l'alliage étudié. Ces températures sont A_s (austenite start), où on observe le début de l'apparition d'austénite lors de la transformation inverse, A_f (austenite finish), où la microstructure est totalement retournée à sa phase mère, toujours lors de la transformation inverse, M_s , où les lamelles de martensite commence à se former lors de la transformation directe, et M_f , où toute la microstructure est complètement martensitique (voir figure 2.2) (Trochu et al., 1997). La température de transformation martensitique dépend des éléments d'alliage et peut aussi être influencée par l'application d'une force lors du refroidissement (Prokoshkin, 2003). Dans les alliages de titane bêta, la température M_s diminue lorsque le Mo_{eq} augmente.

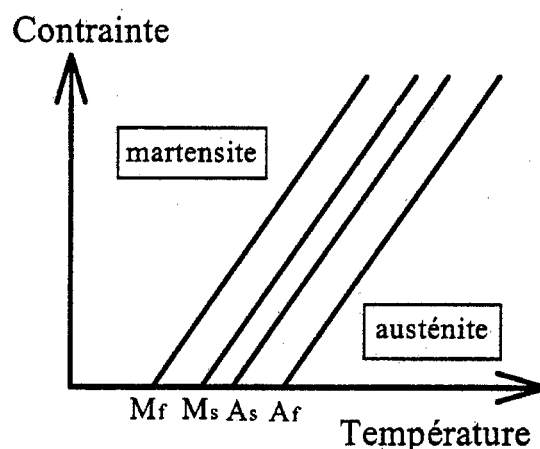


Figure 2.2 : Diagramme d'état d'un AMF (Trochu et al., 1998)

Le type de transformation martensitique dans les alliages étudiés est appelé thermoélastique, c'est-à-dire que la formation de martensite est influencée par la température et la contrainte, les plaquettes de martensite croissant ou diminuant pour retrouver l'équilibre énergétique du réseau cristallin. Ce phénomène peut être observé

car la transformation martensitique ne produit pas de déformation plastique; on peut donc effectuer la transformation inverse en modifiant la température ou la force appliquée (Porter et al., 1992).

Ainsi, il est possible de former la martensite par l'application d'une contrainte. Celle-ci aidera la génération de dislocations, affectant par le fait même la germination et la croissance de la martensite. Lors de la transformation martensitique par la déformation, la phase β métastable (h.c.) se transforme en α'' , dont la structure est orthorhombique. Au relâchement de la contrainte, la transformation inverse a lieu. Par contre, la présence d'une grande quantité de la phase ω dans la microstructure peut empêcher une certaine proportion de la martensite à se retransformer (Grosdidier et al., 2000, Porter et al., 1992, Sun et al., 2002).

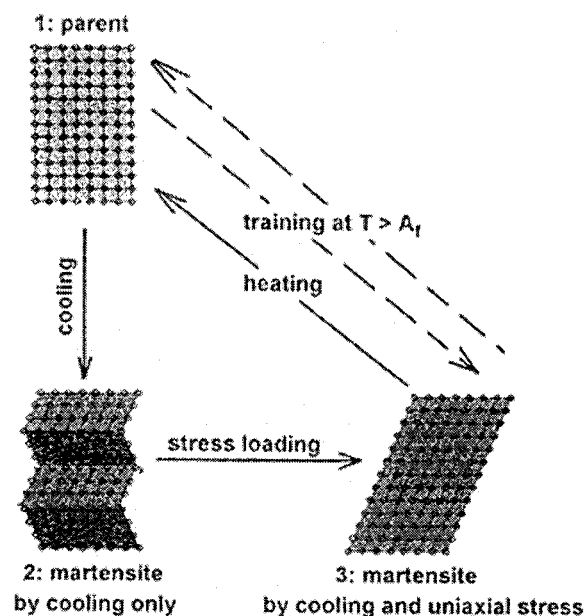


Figure 2.3 : Formation de la martensite par refroidissement et déformation (Torra et al., 2003)

2.1.5.2 Effet mémoire de forme

Brièvement, la mémoire de forme est le retour à la forme initiale d'un matériau, suite à sa déformation, simplement en le chauffant. Expliqué ici en deux lignes, ce phénomène paraît simple, mais plusieurs conditions environnementales et caractéristiques intrinsèques du matériau sont essentielles.

Tel que mentionné précédemment, l'état métastable de la microstructure des alliages de titane bêta permet de former de la martensite à partir de l'austénite en déformant le matériau. Si la température lors de l'application de la contrainte est située au-dessus de M_s mais au-dessous de A_s , on observe la formation de la martensite, mais cette dernière est stable à cette température. Pour recouvrer complètement la forme initiale du matériau, il faudra alors chauffer à une température supérieure à A_f pour observer la transformation de phase inverse, soit de la martensite à l'austénite (Prokoshkin, 2003).

2.1.5.3 Pseudoélasticité

La pseudoélasticité (ou superélasticité) est la possibilité qu'a un matériau de se déformer élastiquement en passant de la phase austénitique à la phase martensitique lorsque mis sous contrainte, et vice versa lorsque la contrainte est enlevée. On peut aussi observer la pseudoélasticité par la formation d'une phase martensitique à partir d'une autre martensite, cette transformation étant aussi réversible au relâchement de la contrainte (Prokoshkin, 2003).

En faisant ainsi varier le chargement à température constante, on observe l'austénite qui commence à se transformer en martensite à une contrainte bien précise, σ_{Ms} , et qui se termine à σ_{Mf} . Lors de cette transformation, la martensite formée s'oriente selon des directions privilégiées, permettant l'obtention d'une déformation élastique d'environ 8% pour un polycristal. De la même façon, lorsque la contrainte est relâchée, on observe

une transformation de phase inverse, passant de la martensite à l'austénite, mais les contraintes associées sont différentes (Trochu et al., 1997). En augmentant la température lors de l'essai, le même phénomène se produit, mais à des contraintes plus élevées (voir figure 2.4).

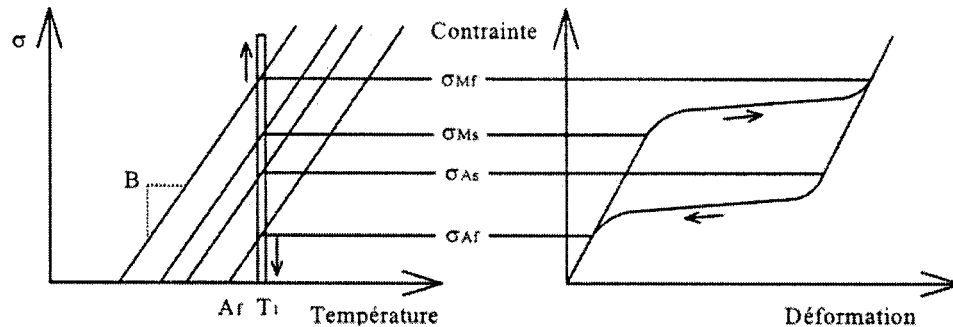


Figure 2.4 : Représentation d'un chargement pseudoélastique (Trochu et al., 1997)

Pour observer la pseudoélasticité, l'alliage en question doit d'abord posséder une température A_s supérieure à M_s . Cette transformation est possible lorsque la température lors de la déformation se situe au-dessus de A_f et que la phase austénitique est stable à cette température, afin d'observer la transformation de phase inverse lors de l'élimination de la contrainte. De plus, la contrainte imposée ne doit pas causer de la déformation plastique. Certains alliages possédant cette propriété exceptionnelle vont pouvoir retrouver complètement leur forme initiale en enlevant la contrainte, et ce, parce que la martensite formée est élastique. (Grosdidier et al., 2000, Prokoshkin, 2003). Cet effet a notamment été observé sur le Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (Niinomi, 2003).

Si la température de chauffage se situe entre A_f et A_s , la pseudoélasticité et la mémoire de forme prendront place en même temps, une partie de la déformation accumulée sera relâchée en enlevant la contrainte, l'autre partie par un chauffage au-dessus de A_f .

2.2 Ni₂MnGa

2.2.1 *Historique*

Durant la dernière décennie, un intérêt croissant pour les alliages de Ni₂MnGa s'est développé car ce matériau possède des caractéristiques très particulières et intéressantes pour le domaine biomédical. Ce type d'alliage peut démontrer de la pseudoélasticité, mais sa plus intéressante propriété est la mémoire de forme par induction magnétique (AMFM). On peut alors envisager la possibilité d'utiliser ce matériau dans des systèmes requérant une fréquence pilote, comme piézoélectrique ou matériau de remplacement à mémoire de forme, ou encore comme composant d'un actionneur (Hosoda et al., 2000).

2.2.2 *Propriétés fonctionnelles*

2.2.2.1 Effet mémoire de forme

La mémoire de forme repose sur la transformation martensitique de la phase stable à haute température, l'austénite (structure cubique), à la phase stable à basse température, la martensite (de structures quadratique et orthorhombique). Cette transformation s'effectue soit par maclage ou par germination/croissance de la martensite. Ces transformations de phases se produisent à des températures caractéristiques de début et de fin de formation de l'austénite et de la martensite, soit respectivement A_s , A_f , M_s et M_f .

Ce type d'alliage peut aussi subir un changement dans son état magnétique, passant du ferromagnétisme au paramagnétisme avec l'élévation de température, la transformation ayant lieu à la température T_c , appelée le point de Curie. Le ferromagnétisme consiste en un alignement spontané des moments magnétiques internes du matériau dans une même direction sans la présence d'un champ externe. Le paramagnétisme possède plutôt un désordre magnétique au sein même du matériau. Aussi, lors de l'application

d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques acquerront un certain degré d'alignement dans la direction du champ appliqué (Cherechukin et al., 2004, Chernenko et al., 2000, Ge et al., 2002, Inoue et al., 2000, Matsumoto et al., 2002, Pasquale et al., 2000).

La correspondance des températures M_s et T_c fait que l'alliage est ferromagnétique en phase martensitique et paramagnétique en phase austénitique. Il est ainsi possible d'obtenir un effet mémoire de forme lors de l'application d'un champ magnétique. Par contre, pour faire coïncider les deux températures sus mentionnées, la composition de l'alliage doit être modifiée et une composition non stœchiométrique doit être obtenue. Ainsi, en diminuant la quantité de manganèse et en augmentant celle du nickel, M_s augmente et T_c diminue (Cherechukin et al., 2004, Inoue et al., 2000, Vasil'ev et al., 2000).

La mémoire de forme est basée sur la réorientation des structures martensitiques et l'induction de la transformation austénite/martensite lors de l'application du champ magnétique (Glavatska et al., 2001, Tickle et al., 1999). En dehors du champ magnétique, la magnétisation de chacun des différents grains de martensite est orientée dans une direction préférentielle. Avec l'application d'un champ magnétique H , le moment magnétique tentera de s'aligner dans la direction du champ. Par contre, s'il est trop coûteux énergétiquement d'aligner le moment magnétique des grains, on observera alors l'accommodation par le déplacement des plans de cisaillement (voir figure 2.5). La mobilité de ceux-ci contribue donc à augmenter la déformation totale possible (Enkovaara et al., 2004, Tickle et al., 1999).

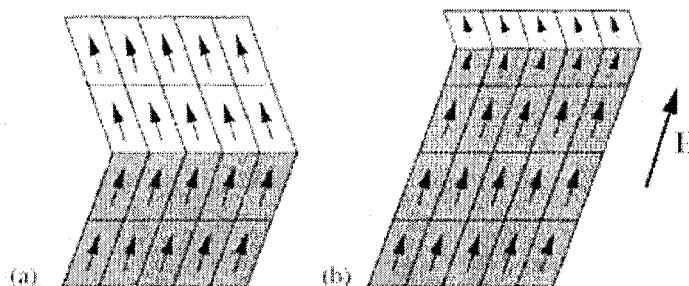


Figure 2.5: a) Moments magnétiques sans champ externe, b) réalignement avec application du champ magnétique (Endovaara et al., 2004)

Il est possible de produire des alliages de Ni_2MnGa monocristallin dont l'orientation de la croissance des cristaux peut être $[001]$ ou $[110]$. Dans ce type d'alliage, un seul plan de magnétisation aisé existe, permettant d'obtenir de plus grandes déformations sous un champ magnétique (Glavatska et al., 2001, Pasquale et al., 2002, Vasil'ev et al., 2000).

2.3 Corrosion des alliages

La biocompatibilité et la biofonctionnalité d'un implant sont étroitement reliées à sa résistance à la corrosion et la biocompatibilité de ses débris de corrosion. Le titane et ses alliages ont maintes fois démontré leur excellente résistance face à des milieux corrosifs de toutes sortes, mais certaines précautions doivent être prises quant à la composition des alliages (Long et al., 1998). Quant au Ni_2MnGa , très peu d'études ont été faites sur sa résistance en corrosion, et c'est pourquoi, tout au long de cette revue générale de littérature sur la corrosion, il est très rarement mentionné.

Certains éléments vont améliorer la résistance en corrosion de l'alliage, mais c'est parfois à certains dépens. En effet, certains éléments sont toxiques, tel l'aluminium et le vanadium. Le premier élément est reconnu pour causer une démence sénile de type Alzheimer et le second est considéré toxique mais dans certaines circonstances et doses.

De son côté, le titane sous forme de TiO_2 est jugé comme ayant très peu d'effet une fois intégré dans les tissus même s'il a été démontré qu'il peut s'accumuler autour de l'implant et être transporté dans le foie et les poumons par le système sanguin. Le molybdène est considéré comme non toxique à certaine dose, puisque c'est un élément essentiel. Les oxydes de niobium et de fer sont aussi très stables et insolubles, mais un surplus de la quantité de fer peut causer des dommages aux tissus environnants par la formation de radicaux libres, alors que le niobium est non toxique. (Friberg et al., 1986, Gurzau et al., 2003, Niinomi, 2003, Olmedo et al., 2003, Okazaki et al., 1996, Pyper et al., 1998, Williams, 2001).

La surface n'étant jamais complètement inactive lors d'une implantation, plusieurs interactions se produisent lors du contact implant/tissu, celles-ci pouvant générer des réactions au niveau des cellules et de leur fonctionnement. Une fois implantée, la prothèse verra sa surface établir un équilibre entre la dissolution partielle de ses ions dans la solution aqueuse et la reprécipitation d'autres ions. Si la dissolution s'avère plus importante que la précipitation, le matériau sera sujet à un grand relâchement d'ions métalliques (Hanawa, 2004). Aussi, la corrosion produit un flux d'électrons dans le métal et un flux d'ions dans les tissus environnants, cet échange pouvant déranger le mouvement ionique physiologique dans les cellules nerveuses (Black, 1998). De plus, le transport d'ions métalliques ou encore des débris de corrosion dans le corps peuvent causer des effets systémiques ou de l'hypersensibilité lorsque la limite de toxicité de ces ions est excédée, perturbant ainsi le métabolisme des cellules ou des tissus eux-mêmes (Black, 1998).

La corrosion observée *in vitro* peut toutefois être significativement différente *in vivo*, et ce, dû aux protéines adsorbées et aux cellules présentes (Black, 1999, Bundy, 1994). Les aminoacides présents, de même que les protéines et les sels, conduisent à une augmentation de la corrosion, donc un largage d'ions supérieurs à ceux observés *in vitro*. Par contre, cet effet n'a pas été observé sur les alliages de Ti-6Al-4V. La présence à la

surface de l'implant de macrophages, cellules du système immunitaire phagocytant les débris, amène quant à elle la formation d'espèces réactives d'oxygène, conduisant à la formation de H_2O_2 . Ce dernier composé adhère à la surface de l'implant et augmente ainsi le taux de dissolution du titane (Hanawa, 2004).

Aussi, la concentration en oxygène dans les fluides corporels étant quatre fois inférieure à celle dans l'air ambiant, un délai lors de la reformation de la couche d'oxyde peut avoir lieu, permettant un relâchement d'ions important. Le changement de pH dans les os peut aussi influencer la corrosion, mais celui-ci est relativement faible. En effet, le pH peut descendre aussi bas que 5.2 lors de lésion, mais retournera à sa valeur initiale de 7.4 en deux semaines (Hanawa, 2004).

Lors d'une implantation, le type de corrosion qui est le plus souvent observé est la corrosion galvanique, mais celle-ci n'est constatée que dans une prothèse formée de plusieurs matériaux. La corrosion généralisée est toujours présente, mais affecte moins les propriétés des matériaux. Par contre, la corrosion localisée est une forme de corrosion importante qui peut entraîner la perte de fonctionnalité de l'implant (Black, 1999).

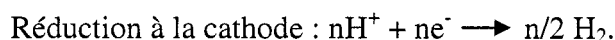
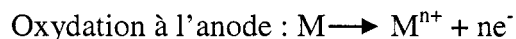
2.3.1 Types de corrosion en milieu corporel

2.3.1.1 Corrosion généralisée

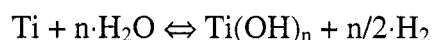
La corrosion généralisée n'est pas simple, mais consiste plutôt en une réaction électrochimique comprenant un transfert de charge complexe entre les électrons de l'alliage et les ions dans la solution aqueuse (Schenk, 2001). La corrosion généralisée est un processus ayant lieu à la surface du matériau exposée au corps humain où on peut observer la dissolution des oxydes et hydroxydes. Tous les matériaux y sont sujets *in*

vivo, mais dans ces conditions, la lenteur du processus le rend difficile à quantifier (Black, 1999).

Dans un métal (M) ou un alliage, les réactions d'oxydation et de réduction se produiront comme suit :



Dans un milieu aqueux, le titane s'oxydera selon cette équation :



La forme du titane la plus stable énergétiquement est Ti^{+4} . Lors de la corrosion, on observera alors la formation de $TiO_2 \cdot H_2O$ (Schenk, 2001). L'échange ionique peut être ralenti, voire parfois interrompu par l'isolation du métal et de la solution par la formation d'une couche d'oxyde. Le relâchement d'ions de titane a tout de même été observé localement et dans le système lors d'études d'implantations (Bundy, 1994).

Des différences dans l'état du matériau peuvent être observées selon le pH et le potentiel auquel le titane est soumis. La figure 2.6 montre les diagrammes d'équilibre potentiel/pH dans diverses conditions. La figure 2.6a) montre les changements d'état (corrosion, passivité) du titane, la figure 2.6b) montre les régions d'actions des différentes composantes corporelles et la figure 2.6c) affiche la stabilité des différents oxydes de titane. À l'aide de ces diagrammes, on peut poser comme hypothèse que le titane implanté sera résistant à la corrosion puisqu'il est dans un état passif et recouvert de TiO_2 dans les conditions corporelles. Ces mêmes diagrammes ne sont pas disponibles pour le Ni_2MnGa .

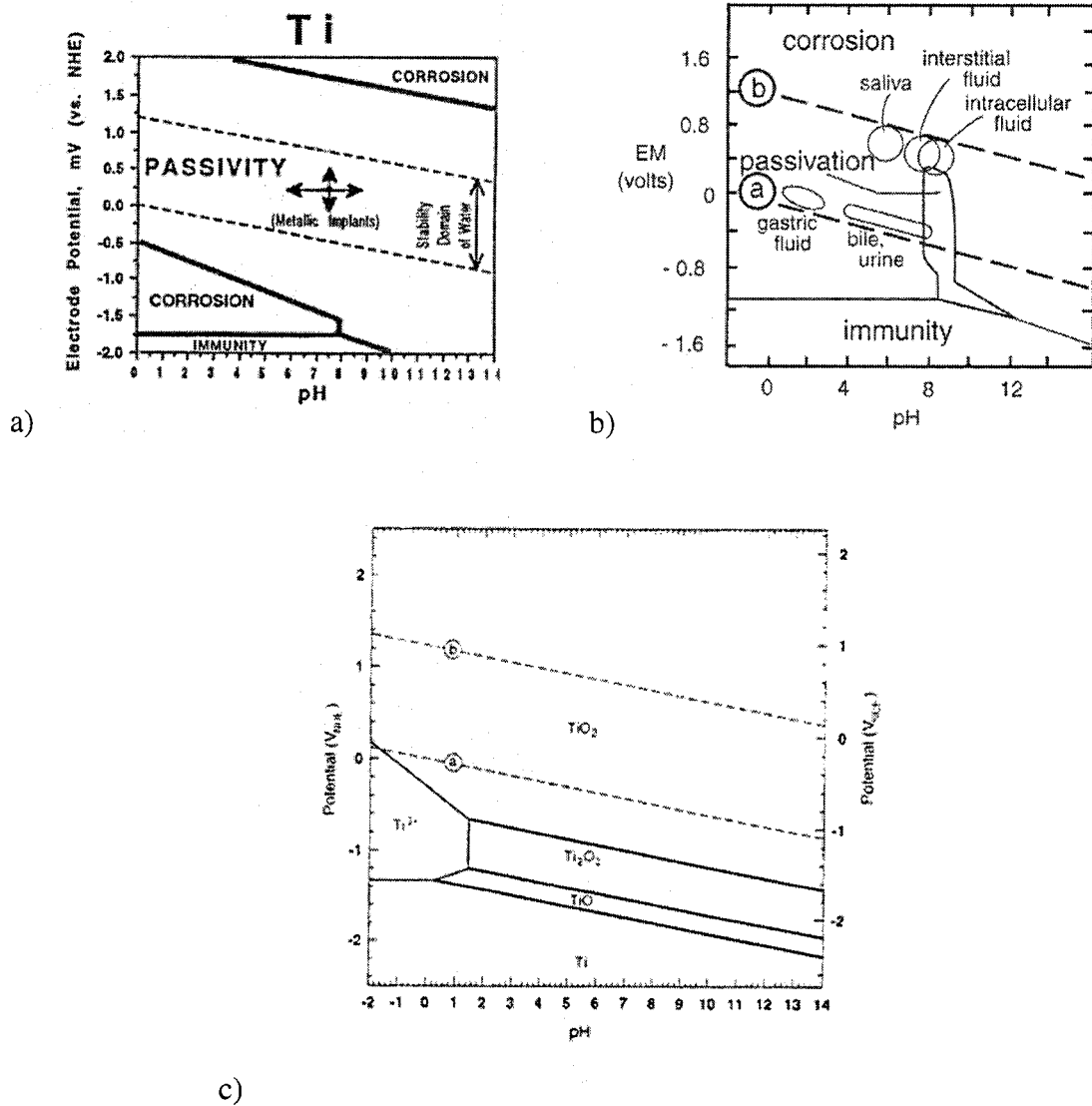


Figure 2.6 : Diagrammes d'équilibre potentiel/pH a) pour le titane, b) zone d'action des composés corporels et c) pour les oxydes de titane (Black, 1999, Kovacs et al., 1996, Yu et al., 1997)

2.3.1.2 Corrosion localisée

Divers types de corrosion localisée peuvent être observés, notamment la corrosion par crevasse et par piqûration. La corrosion localisée doit vraiment être évitée au maximum, car c'est aux sites de corrosion que peuvent s'initier des fissures dues aux contraintes mécaniques, conduisant à la perte de fonctionnalité (Black, 1999).

Il est possible d'observer la corrosion par crevasse sur des implants mais il faut une fente relativement profonde pour engendrer ce processus (quelques millimètres); un léger interstice entre une vis et une plaque de fixation de fracture osseuse peut être suffisant (Black, 1999). Le titane peut être le siège de la corrosion par crevasse lorsque le pH dans la cavité peut descendre aussi bas que 2, condition qu'on ne peut retrouver dans un corps humain (Schenk, 2001). Le titane ne subit généralement pas ce type de corrosion dans un environnement dont la température est inférieure à 70°C, et les alliages à haute teneur en molybdène y sont particulièrement très résistants (Schutz et al., 1989).

La corrosion par piqûration est un cas particulier de corrosion par crevasse. Généralement, la piqûration s'initie aux sites d'inclusions non-métalliques ou aux défauts de surface tels les rayures. Les piqûres sont souvent nombreuses et elles croissent dans la direction gravitationnelle dans des solutions non agitées (Black, 1998, Black, 1999).

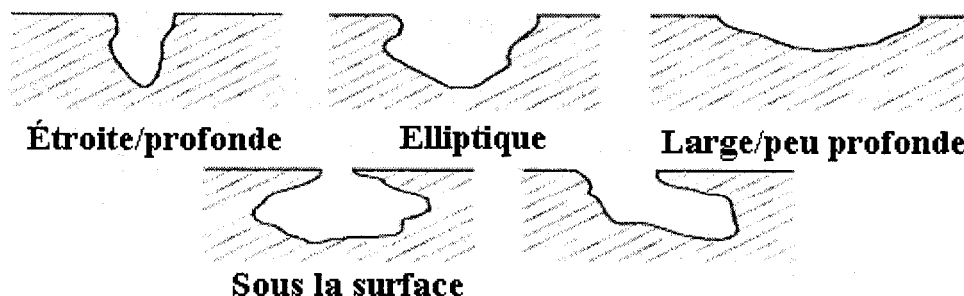


Figure 2.7 : Représentation schématique des différents types de piqûres (Lamoureux, 1994)

Le titane est généralement très résistant à la piqûration car le potentiel auquel la couche d'oxyde se brise est très élevé, empêchant le contact de la solution avec le titane pur. (Schutz, 1994, Schutz et al, 1989). Par contre, une étude de Burstein et al. (2005) a montré que le titane pouvait être la cible de piqûration lorsque le potentiel est inférieur au seuil de rupture de la couche d'oxyde, ceci étant dû à des microruptures de celle-ci. On observe alors localement la germination et la propagation métastable de piqûres microscopiques, phénomène qui diminue avec le temps lorsqu'en contact avec une solution, sans toutefois complètement disparaître, et augmentant avec la température. Les piqûres ne deviennent pas majeures, mais à long terme, peuvent permettre le relâchement de débris de corrosion dans son entourage. La quantité d'ions de chlore présents dans la solution utilisée ainsi que les défauts initiaux de surface se sont avérés être les agents initiateurs.

2.3.1.3 Autres types de corrosion

Les contraintes statiques que les implants subissent font augmenter l'activité chimique à l'intérieur même des matériaux. En effet, selon le type de forces exercées sur la prothèse (traction, compression), le potentiel électrochimique va varier à l'intérieur même du matériau. Ainsi, la surface en tension devient anodique par rapport à celle en compression, et les phénomènes de corrosion seront augmentés à la surface de l'implant jouant le rôle de l'anode (Black, 1999). Le titane et ses alliages sont résistants à la corrosion sous contraintes, où une grande force est généralement nécessaire pour en voir les signes sur le matériau. Les alliages de titane bêta à haute teneur en molybdène y sont même très résistants (Schutz, 1994).

Par contre, la corrosion ayant lieu conjointement avec l'usure aura des répercussions très néfastes sur les alliages de titane. En effet, l'usure entraîne le décollement de la couche d'oxyde protectrice, augmentant ainsi fortement le taux de corrosion de l'implant et

relâchant dans le corps humain des débris d'usure, des ions, des oxydes et des sels (Hanawa, 2004, Kovacs et al., 1996).

En mode dynamique, un autre type de corrosion sous contraintes prend place, la fatigue-corrosion. Dans cette situation, les matériaux peuvent voir la vitesse de propagation de petites fissures augmenter significativement. Ce phénomène se produit en présence de corrosion de crevasse (Black, 1999). Encore une fois, les alliages de titane sont reconnus pour leur excellente résistance à la fatigue-corrosion (Schutz, 1994).

La corrosion galvanique consiste en une corrosion accélérée d'une pièce lorsqu'elle est couplée à des pièces formées d'autres types d'alliages. Elle aussi peut être observée *in vivo* car plusieurs prothèses sont construites à partir de différents métaux. Lors de ce type d'agression, le matériau qui est le moins noble verra son taux de corrosion augmenté car il devient anodique, tandis que les autres matériaux, devenus cathodiques, seront un peu plus résistants à la corrosion (Black, 1999).

La corrosion galvanique peut aussi être constatée sur un seul et même matériau. Dans ce cas, les différentes phases jouent le rôle des différents matériaux. Ainsi, dans un alliage possédant des impuretés qui se retrouvent aux joints de grains, ces derniers seront moins nobles et subiront la corrosion. Ce cas particulier de corrosion galvanique est appelé corrosion intergranulaire (Black, 1999).

En situation de corrosion galvanique, le titane devient normalement la cathode. Ainsi, il est peu susceptible à ce type de corrosion (Schutz et al., 1989).

2.3.2 Solutions physiologiques

On retrouve dans les fluides corporels une grande variété de composantes : sels, gaz, protéines et autres substances organiques (Bundy, 1994).

Le titane est généralement résistant en corrosion dans les solutions salines, dans un pH entre 3 et 11 et à des températures supérieures au point d'ébullition (Schutz et al., 1989). Le tableau suivant compare la composition ionique de la solution utilisée lors des essais de corrosion (Hank's) et le sang humain.

Tableau 2.2: Composition ionique de la solution de Hank's et du sang chez l'homme
(Bundy, 1994)

Composés	Concentration dans le sang humain (M)	Concentration dans la solution de Hank's (M)
Na^+	$1,31 \times 10^{-1} - 1,55 \times 10^{-1}$	$1,42 \times 10^{-1}$
Mg^{2+}	$0,7 \times 10^{-1} - 1,9 \times 10^{-4}$	$8,11 \times 10^{-4}$
Ca^{2+}	$1,9 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-3}$
K^+	$3,5 \times 10^{-3} - 5,6 \times 10^{-3}$	$5,81 \times 10^{-3}$
Cl^-	$0,96 \times 10^{-1} - 1,11 \times 10^{-1}$	$1,45 \times 10^{-1}$
HPO_4^{2-}	$1 \times 10^{-3} - 1,5 \times 10^{-3}$	$7,78 \times 10^{-4}$
SO_4^{2-}	$0,35 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-3}$	$8,11 \times 10^{-4}$

2.3.3 Corrosion du titane et ses alliages

2.3.3.1 Mécanismes de résistance à la corrosion

La biocompatibilité et la résistance en corrosion du titane sont principalement dues à la formation d'une couche d'oxyde très stable à la surface du matériau, celle-ci se reformant très rapidement après endommagement (quelques millisecondes). L'épaisseur de cette couche native peut varier entre 10 et 100Å, et plus l'oxyde est épais, plus la résistance à la corrosion est grande. L'oxyde formé est principalement du TiO_2 et ce dernier est très insoluble, ce qui confère au titane et à ses alliages leur relâchement d'ion très faible, améliorant ainsi la vitesse de guérison autour de l'implant (Black, 1998,

Williams, 2001, Ratner, 2001). On retrouve aussi les oxydes TiO et Ti_2O_3 , mais en plus faible quantité. Ces derniers sont toutefois moins stables (Long et al., 1998, Schutz et al., 1989).

Lors de la corrosion généralisée, les implants de titane voient leur couche d'oxyde s'épaissir. Ce phénomène est dû à un transfert d'électrons et d'ions, les électrons quittant la couche d'oxyde pour faire place aux ions d'oxygène chargés négativement (Scully, 1990).

Certains éléments d'alliage permettent d'augmenter les performances en corrosion du titane. Plus le rayon ionique de l'élément d'alliage est semblable à celui du titane, moins il causera de sites d'anion vacant dans la surface. C'est le cas du niobium dont le principal oxyde présent (Nb_2O_5) est stable et tend à réduire la quantité de défauts dans la couche d'oxyde, rendant le titane plus résistant à la corrosion. De plus, le niobium, à l'inverse de l'aluminium et du vanadium, ne se retrouve pas dissous dans l'environnement. Ces deux derniers éléments vont toutefois se retrouver sous forme d'oxydes à la surface, soit du Al_2O_3 et du V_2O_5 , aidant tout de même à prévenir la corrosion. Mais l'addition de ces éléments, dont les rayons ioniques sont inférieurs à celui du titane, causera l'augmentation de la quantité de défauts. Quant au molybdène, il procure lui aussi une meilleure résistance à la corrosion ; les alliages à haute teneur en Mo s'avère même offrir une combinaison unique de faible densité, haute résistance mécanique et d'excellente résistance à la corrosion (Kovacs et al., 1996, Long et al., 1998, Metikos-Hukovic et al., 2003, Okazaki et al., 1996, Schutz et al., 1989, Textor et al., 2001). La caractérisation de la composition de la couche d'oxyde est une étape importante pour mieux comprendre le comportement en corrosion et ainsi optimiser la biocompatibilité des alliages de titane.

2.3.3.2 Influence du traitement de surface

L'état de la surface d'un implant influence la réaction cellulaire autour de celui-ci, mais plus particulièrement les phénomènes de corrosion qui sont la cause des répercussions sur les cellules. Maints traitements de surface ont été développés et étudiés depuis plusieurs années, ceux-ci visant tous le même objectif : optimiser le rendement de l'implant en service et pérenniser l'implant. Les traitements de surface les plus courants sont énoncés et expliqués ci-bas.

Le polissage mécanique est la finition de surface la plus souvent employée par le passé. Il consiste à rendre la surface de l'implant la plus lisse possible, afin de ne pas créer de site de corrosion. Une étude réalisée par Hunt et al. (1999) a montré que le polissage n'avait pas d'influence significative sur la résistance en corrosion du titane bêta. Par contre, une étude de Lossdorfer (2004) a montré que le phénomène d'osséointégration était accru pour une finition de surface avec une certaine rugosité.

Différents traitements de surface ou revêtements peuvent être faits sur la surface des matériaux. Ces modifications de surface vont augmenter la résistance en corrosion des biomatériaux soit en empêchant la dissolution des ions dans la solution ou en augmentant l'épaisseur de la couche d'oxyde native (Schutz et al., 1989, Scully, 1990). Les traitements de surface peuvent consister en l'implantation d'ions, soit par laser ou par traitement au plasma à haute fréquence. D'autres techniques possibles sont l'immersion dans des solutions acides, appelée traitement de passivation, l'oxydation thermique ou encore des procédés électrochimiques (Black, 1998, Niinomi, 2003). La passivation à l'acide nitrique permet entre autre d'éliminer les défauts de la couche passive en l'oxydant, améliorant la résistance à la corrosion, tout en affectant à peine la morphologie et les autres propriétés de la surface. Un tel traitement produit une surface formée d'une couche d'oxyde dense et stable, majoritairement composée de TiO_2 avec des traces de Ti_2O_3 et TiO (Lausmaa, 2001, Textor et al., 2001).

La nouvelle surface devrait donc procurer moins de sites de corrosion localisée puisqu'elle est plus uniforme, apportant ainsi moins de relief. Aussi, on devrait noter l'augmentation du potentiel de corrosion puisque l'oxyde de titane formé devrait être plus protecteur face aux conditions de corrosion. De plus, l'homogénéité de la couche d'oxyde formée devrait permettre la diminution de piqûres de corrosion causées par une variation de la composition à la surface. Par contre, l'épaisseur de cette couche pourrait s'avérer être petite, pouvant ne plus protéger l'alliage suffisamment.

Un revêtement de céramique (Al_2O_3 et SiC) déposé par radio-fréquence peut aussi améliorer le comportement en corrosion, mais le dépôt d'hydroxyapatite poreux (céramique ou vitre formée de calcium et de phosphore) est maintenant un revêtement très couru car en plus, il augmente l'osséointégration de l'implant (Black, 1998, Niinomi, 2003, Textor, 2001). Les traitements thermiques sont une autre option pour modifier la réponse en corrosion; ceux-ci sont traités dans le sous-chapitre suivant.

2.3.3.3 Influence de la microstructure

Tel que mentionné antérieurement dans le présent travail, le titane de type bêta peut être formé majoritairement des phases α et β . Ces dernières ne possèdent pas la même résistance en corrosion, la phase β étant plus résistante car sa couche d'oxyde protectrice comporte moins de défauts cristallins. Le vieillissement d'un alliage a aussi un certain effet stabilisateur sur la couche d'oxyde, ce qui augmente sa résistance à la corrosion en diminuant les échanges d'électrons et d'ions (Textor et al., 2001). Les traitements thermiques n'affectent pas la topographie de surface, mais les oxydes Ti_2O_3 et TiO ne sont plus présents (Lausmaa, 2001).

Il est possible d'effectuer des traitements thermiques spécifiques avec les alliages de titane bêta qui conduiront à la formation d'une phase secondaire de très petite taille (voir précédemment *Traitments thermiques*, section 2.1.3). Il est supposé que la faible taille

des précipités ainsi que la répartition des différentes phases jouent un rôle face à la résistance en corrosion, augmentant l'endurance à ce type d'agression. Aussi, cet aspect est étudié dans le présent travail, en évaluant le comportement de sept différentes microstructures obtenues par différents traitements de vieillissement.

2.3.3.4 Corrosion in vitro

Les alliages qui sont développés dans le but d'être utilisés pour la fabrication d'implants doivent d'abord subir, préalablement à leur emploi dans le corps humain, des tests de corrosion. Ainsi, maintes études portent sur la corrosion de différents alliages développés à des fins biomédicales. Les valeurs acquises dans différentes études sont résumées dans le tableau 2.3 et leur signification est expliquée ci-dessous.

Les essais de corrosion permettent d'acquérir des paramètres spécifiques permettant d'évaluer le comportement des matériaux lorsque corrodés. Ainsi, le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de rupture (E_b), le potentiel de repassivation (E_{rep}), appelé dans certains articles le potentiel de corrosion final ($E_{\text{corr, f}}$) (Hsu et al., 2004, Hsu et al. (1), 2004), ainsi que le taux de corrosion (C.R.) sont évalués à l'aide du logiciel contrôlant l'essai de corrosion. Respectivement, ces valeurs peuvent être interprétées comme étant le potentiel auquel le matériau passe d'un état actif à passif (corrosion), la valeur de la densité de courant lors de ce phénomène, le potentiel où l'on observe la rupture de la couche d'oxyde, le potentiel auquel la surface du matériau retourne à son état passif (reformation de la couche d'oxyde) et la quantité de matière relâchée lors de la corrosion.

La figure 2.8 montre trois types de courbes pouvant être obtenus suivant un test de corrosion. En a), on peut observer le type de courbe acquise lorsque le matériau est susceptible à la corrosion par piqûres (présence de E_b), mais que ce dernier possède un potentiel de protection (E_p) où la couche d'oxyde brisée se reforme. La figure 2.8b)

montre une courbe pouvant être obtenue si le matériau est susceptible à la piqûration et ne possède pas de potentiel de protection. Finalement, la dernière figure affiche un comportement très résistant en corrosion, où on observera plutôt l'évolution de l'oxygène à haut potentiel plutôt que la rupture de la couche d'oxyde. Ce type de courbe est typique du titane et de ses alliages.

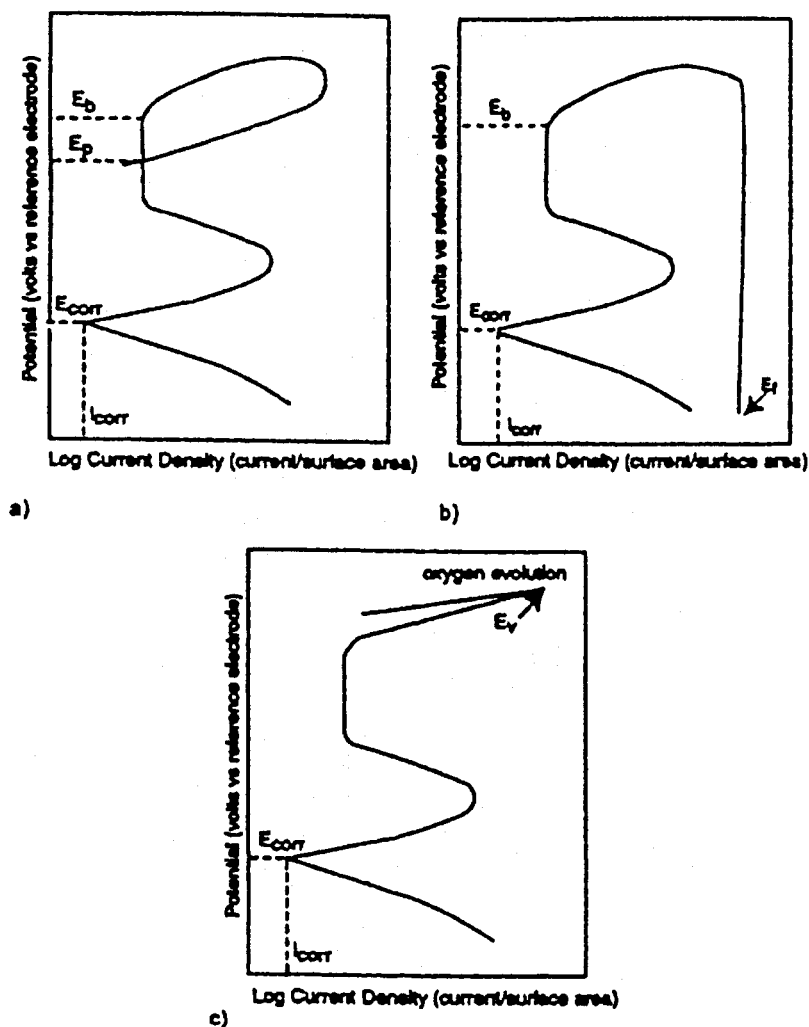


Figure 2.8 : Différents types de courbes obtenus après la polarisation cyclique (ASTM F-2129-01)

Un matériau considéré comme un bon candidat pour la fabrication d'implant doit posséder un potentiel de corrosion élevé, un faible courant de corrosion et de hautes différences $|E_{\text{rep}} - E_{\text{corr}}|$ et $|E_b - E_{\text{corr}}|$ pour optimiser la résistance à la corrosion des biomatériaux (Bundy, 1994). Certains matériaux, surtout le titane et ses alliages, vont voir leur couche d'oxyde se briser à des potentiels très élevés (au-dessus de 2V) ; le potentiel de rupture de ces matériaux est rarement observé puisqu'il excède le potentiel appliqué. Les potentiels dans les tissus et la bouche peuvent varier respectivement entre 450 et 550mV et -20 et 150mV (Hoar et al., 1966). Ces potentiels sont faibles, c'est pourquoi le potentiel appliqué lors des essais de corrosion sur les biomatériaux en développement ne dépasse jamais 2V.

Le tableau suivant montre les valeurs les plus couramment obtenues par des études de corrosion antécédentes, ces valeurs n'étant pas toutes celles mentionnées ci-haut.

Tableau 2.3: Paramètres de corrosion de différents biomatériaux testés dans des conditions semblables mais parfois non identiques (Black et al., 1998, Bundy, 1994, Gokul Lakshmi et al., 2004, Kim et al., 1997, Lavos-Valereto et al., 2004, Sivakumar et al., 1994, Thierry et al., 2000, Yu et al., 1997, Zardiackas et al., 1996)

	Traitement de surface	E_{corr} (mV/SCE)	E_b (mV/SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Acier inoxydable 316L	NA	-100	365	0,53
NiTi	NA	-270	230 à 1230	0,018
Ti (α)	NA	-520 à 208	>1000	0,001 à 9
Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$)	Divers	-540 à 260	1140 à 5850	0,00001 à 5,7
Ti-6Al-7Nb ($\alpha+\beta$)	Polissage mécanique	-424	> 3000	0,16
Ti-5Al-2Nb-1Ta ($\alpha+\beta$)	Formation de Ti ₂ N au plasma	-278 à -178	NA	0,0822 x 10 ⁻³ à 0,0212
Ti-13Nb-13Zr (β)	Oxydation thermique	-220	> 2500	0,001
Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd (β)	Polissage mécanique	-358	1150	0,0214
Ti-15Mo (β)	Polissage mécanique	-150	> 1500	0,00032

Ce tableau démontre bien la supériorité de la résistance en corrosion des alliages de titane, spécialement par l'absence de rupture de la couche d'oxyde aux potentiels appliqués et le faible courant de corrosion.

2.3.3.5 Corrosion *in vivo*

L'étude d'explants de prothèses osseuses retirés après plusieurs années a été faite. La couche d'oxyde était toujours formée de TiO_2 , et son épaisseur avait augmenté ou était demeurée inchangée, selon que l'implant était situé dans le tissu cortical ou la moelle osseuse. Ces implants ont aussi vu l'incorporation de calcium et de phosphore dans leur couche d'oxyde, mais l'implantation dans des tissus mous ne conduit pas à ce phénomène (Textor et al., 2001). L'implantation du titane et de ses alliages a donc, la plupart du temps, porté fruit. Certains cas de descellement ou de rejet ont été rapportés, ceux-ci étant plus souvent qu'autrement des cas isolés ou reliés à des réactions particulières du patient.

2.3.4 *Corrosion de Ni_2MnGa*

La corrosion de ce type d'alliage n'a pas été très étudiée. Une seule étude a été retracée, effectuée par Liu et al. (2002). Cette dernière compare la résistance à la corrosion de différentes structures cristallines obtenues lors des différents changements de phase de l'alliage lors de la transformation martensitique. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 2.4 : Paramètres de corrosion d'un alliage de Ni_2MnGa (Liu et al., 2002)

Microstructures	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Martensite formée à 328K	-649	8,6
Martensite formée à 263K	-673	1,7
Austénite formée à 360K	-704	3,9
Martensite formée à 298K	-764	6,1
Martensite formée à 328K	-788	12,1

Le potentiel de corrosion de cet alliage est très bas et la réponse en courant plutôt élevée. Ces valeurs sont un bon indice d'une corrosion accentuée.

Face à la biocompatibilité des éléments formant cet alliage, il a été rapporté que la poussière de manganèse pouvait causer des dommages permanents neurodégénératifs ressemblant au Parkinson (Chen et al., 2001), mais l'administration par voie orale du manganèse s'avère faiblement toxique puisque c'est un élément essentiel (Friberg et al., 1986). Malgré que le nickel soit aussi un élément essentiel, il peut provoquer des réactions toxiques ou allergiques ; en particulier, il peut être toxique pour le cœur et peut indisposer plusieurs enzymes à une certaine concentration (Peltonen, 1979, Shih et al., 2000, Wever et al., 1997). Le gallium a aussi été le sujet de plusieurs études, celles-ci clamant généralement l'extrême toxicité de cet élément sous forme d'oxyde ou de sels (Wolff et al., 1988), ce qui montre les limites sur l'utilisation de ce matériau pour des applications biomédicales.

CHAPITRE 3. Objectifs

3.1 Objectif général

Ce travail porte sur l'évaluation préliminaire de la biocompatibilité de plusieurs alliages émergents pour des applications biomédicales.

3.2 Objectifs spécifiques

La première étape de l'évaluation de la biocompatibilité d'un alliage consiste à effectuer des essais de résistance à la corrosion. Ainsi, nous avons évalué trois différents alliages de titane bêta avec différents traitements de surface et microstructures, ainsi qu'un alliage de Ni_2MnGa polycristallin:

1. Effectuer des tests potentiodynamiques pour évaluer la résistance à la corrosion dans une solution de Hank's ;
2. Caractériser les variations de l'état de la surface par des techniques de microscopie et autres analyses de surface ;
3. Comparer l'effet du traitement de surface et des traitements thermiques des alliages de titane bêta sur la résistance en corrosion.

CHAPITRE 4. Procédures expérimentales

4.1 Matériaux

4.1.1 *Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al*

Ces échantillons de titane de type bêta ont été fournis par Memry Corporation (USA). Ils sont produits par fusion à arc. Les éléments d'alliage et les traitements thermiques ont été combinés afin d'obtenir une microstructure métastable avec un poids équivalent de molybdène de 10,46%. Les échantillons cylindriques de 5mm de diamètre n'ont pas été stérilisés et ont été polis mécaniquement par le fournisseur.

Les alliages dont la composition est approximativement la même sont brevetés car ils ont démontré de la pseudoélasticité ainsi que de l'effet mémoire de forme (Schetky et al., 1999). La pseudoélasticité est possible à des températures entre -25 et 50°C , et le retour élastique est de 3,5% lorsque la déformation est de 4%. Ce type d'alliage possède un module d'Young d'environ 65GPa, une résistance à la traction de 765MPa et une elongation de 13,7%.

4.1.2 *Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al*

Ces échantillons de titane bêta sont aussi fournis par Memry Corporation (USA) et possèdent les mêmes caractéristiques que l'alliage précédent. Seule la teneur en molybdène a légèrement été modifiée, donnant un Mo_{eq} de 8,96%.

À la différence du précédent alliage de titane bêta, deux groupes d'échantillons ont été étudiés : le premier groupe est poli mécaniquement, alors que le deuxième groupe a subi une passivation à l'acide. Ce dernier traitement consiste en un remplacement de la couche native d'oxyde par une couche d'oxyde plus homogène et uniforme et dont la

composition en éléments d'alliage est dorénavant inférieure. Ce traitement étant effectué par la compagnie qui nous a fourni les échantillons, il nous est impossible de connaître la nature exacte du procédé, celle-ci étant confidentielle.

4.1.3 *Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al*

Cet alliage, fabriqué par TIMET, a subi divers traitements à l'INSERM, à l'Université de Bordeaux 2 (France), par le groupe de Biomatériaux et Réparation tissulaire U577. Il s'agit d'un alliage métastable, mais avec un Mo_{eq} relativement élevé (18,35%). Sept types de microstructures ont été produits par différents traitements thermiques (voir tableau suivant).

Tableau 4.1: Traitements thermiques et microstructure des alliages de Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al (Prima et al., 2001)

Groupe	Traitement thermique	Microstructure
1	850°C + refroidissement à l'air	$\alpha + \beta$
2	850°C + refroidissement à l'eau	$\beta + \omega_{ath}$
3A	Id gr.2 + vieillissement à 200°C	$\beta + \omega_{iso}$
3B	Id gr.2 + vieillissement à 340°C	$\beta + \omega_{iso}$
4A	Id gr.3B + vieillissement à 400°C	$\beta + \alpha_{sec} \omega_{iso}$
4B	Id gr.3B + vieillissement à 510°C	$\beta + \alpha_{sec}$
4C	Id gr.3B + vieillissement à 600°C	$\beta + \alpha_{sec}$

Cet alliage possède un module d'élasticité de 110GPa, une résistance à la traction de 1350MPa, une elongation de 10% et une limite de fatigue de 330MPa (Peacock, 1997). Les échantillons possédaient un diamètre de 10mm et ont été polis mécaniquement.

4.1.4 Ni_2MnGa

Les échantillons polycristallins ont été fabriqués par la Defence R&D Canada-Atlantic Emerging Materials. Leur composition exacte est $Ni_{49.8}Mn_{25.3}Ga_{24.9}$ et la température de début de transformation martensitique M_s est de 40°C. Les échantillons, coupés avec une lame au diamant (Buehler Canada), avaient une épaisseur de 5mm et un diamètre de 13,95mm. Subséquentement, ils ont été polis mécaniquement jusqu'à l'obtention d'un fini de surface comme un miroir avec une solution au diamant et des tapis de 9, 6 et finalement 1µm.

4.2 Méthodes d'analyses

Il est à noter qu'avant les tests de corrosion, les échantillons sont nettoyés dans l'acétone et le méthanol pour 10 à 15 minutes chacun. Les autres lavages se font à l'eau déionisée.

4.2.1 *Caractérisation de surface*

4.2.1.1 Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS)

Cette technique consiste à analyser l'énergie des liaisons atomiques sur la surface du matériau et permet ainsi de quantifier les éléments chimiques et leur état d'oxydation. Les analyses ont été faites à l'aide d'un ESCALAB-3 MKII équipé d'une source rayon X au magnésium. À l'aide du logiciel Advantage, la composition de la partie externe de la couche d'oxyde peut être déterminée.

4.2.1.2 Spectroscopie à électrons Auger (AES)

Cette méthode consiste à analyser les électrons Auger émis lorsque la surface est bombardée ; l'énergie de ces électrons étant spécifique à chaque élément, on peut déterminer les constituants. De plus, à l'aide d'un canon à argon permettant de décaper la surface à un taux d'environ 7Å/seconde, on peut évaluer la composition de la couche d'oxyde et son épaisseur. Le taux de décapage est obtenu à partir d'un standard de silicium. Ainsi, des spectres et des profils de la couche d'oxyde ont été acquis, ceci ayant été possible grâce au système JAMP-30 (Jeol, Tokyo, Japon), à une tension d'accélération de 10kV.

4.2.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La corrosion étant un phénomène qui peut altérer la surface, des images ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Cette technique permet de former une image en analysant les électrons rétrodiffusés émis lors d'une excitation. Un Jeol JSM-840, réglé à une tension d'accélération de 10kV et un courant de source de 200µA, a été utilisé. Les micrographies révèlent la variation de la morphologie causée par la corrosion, et ce, à différents grossissements.

4.2.1.4 Angle de contact

L'angle de contact entre des liquides et la surface des différents matériaux testés a été évalué afin de déterminer l'effet de la corrosion sur l'énergie libre de surface. Une valeur de celle-ci trop élevée ou trop basse empêche les cellules de bien s'adapter au matériau implanté, pouvant créer des réactions néfastes.

Les mesures d'angle de contact ont été faites à l'aide d'une caméra et du logiciel VCA Optima (AST Products Inc.). Cette technique consiste à mesurer l'angle formé entre un

liquide et la surface du matériau. À partir des données obtenues, une conversion directe a été faite par une méthode harmonique afin d'obtenir l'énergie libre de surface correspondante, l'équation harmonique étant déduite de l'équation de Young. Pour ce faire, au moins deux liquides dont la tension de surface est connue doivent être utilisés ; dans notre cas, ce fut de l'eau déionisée et le formamide. Le logiciel SE 2500 (AST Products Inc) a permis d'effectuer cette conversion.

4.2.2 Tests de corrosion

Deux types de tests ont été effectués, tous deux faisant partie des tests de corrosion potentiodynamiques : la polarisation anodique ainsi que la polarisation anodique cyclique. Un test potentiodynamique consiste à faire varier le potentiel jusqu'à une valeur prédéterminée (polarisation anodique), tout en regardant la réponse du courant dans le matériau; il est aussi possible d'inverser le potentiel jusqu'à son point de départ (polarisation cyclique), ce qui donne une boucle. Ces deux tests sont destructifs (Bundy, 1994).

Les tests ont été faits dans une solution de Hank's (Sigma), a un pH quasi neutre, et maintenue à une température de $37 \pm 1^\circ\text{C}$, tel que spécifié dans les normes ASTM (F-2129-01 et G5-94). Tel que mentionné précédemment, la composition de la solution utilisée se rapproche de la composition du sang et permet de pouvoir comparer les résultats avec d'autres auteurs. Un potentiostat (modèle 273, EG & G Princeton Applied Research) contrôlé par le logiciel d'analyse M352 ou le 352 SoftCorrIII Corrosion Measurement Software for Windows a été utilisé pour effectuer les tests de corrosion et les calculs s'y rattachant. La figure 4.1 montre le montage utilisé.

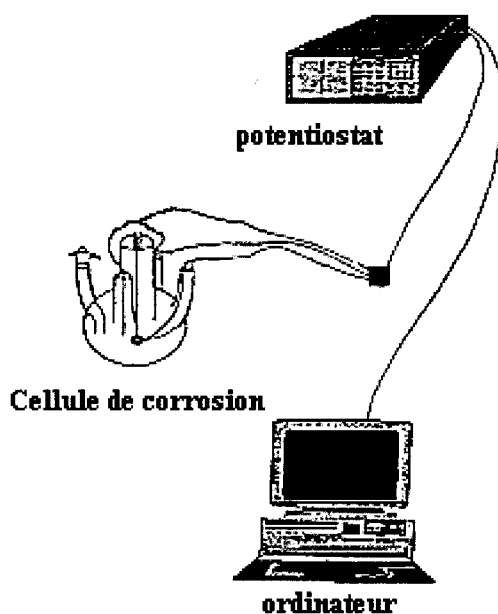


Figure 4.1 : Montage pour effectuer des tests de corrosion (Kim et al., 1997)

La cellule de corrosion utilisée est montrée à la figure 4.2. Elle comporte une électrode de référence à calomel saturé, deux contre-électrodes de graphite et une électrode de travail (échantillon), toutes étant reliées au potentiostat. Avant d'immerger l'échantillon, la solution est dé-aérée pendant une heure avec de l'azote. Ensuite, le potentiel en circuit ouvert (PCO) est enregistré pendant une heure avant de débiter le test.

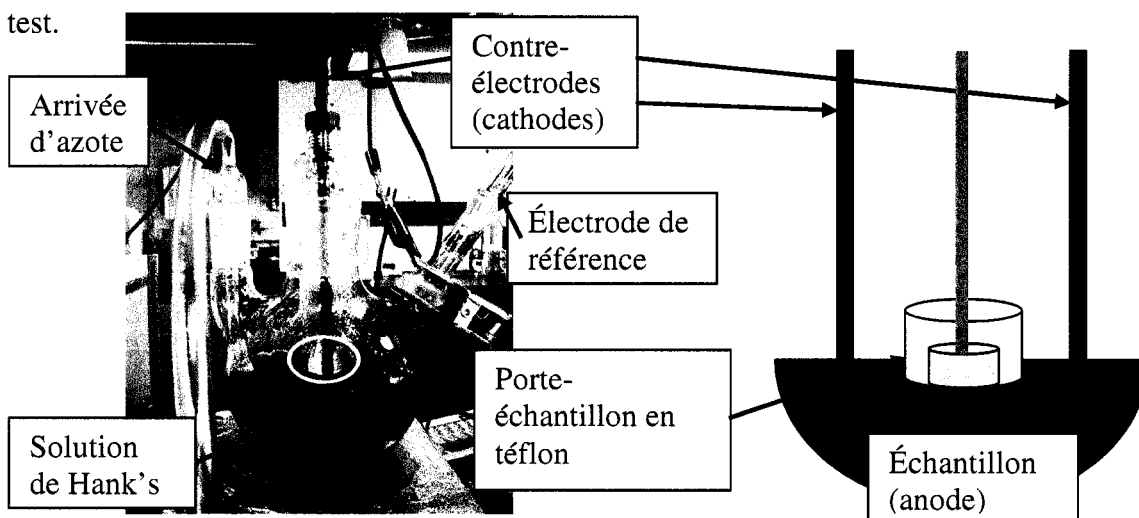


Figure 4.2: Cellule électrochimique

Le test de polarisation anodique consiste à effectuer un balayage de -0,25V à 3,5V par rapport au potentiel en circuit ouvert à une vitesse de 0,17mV/s et à enregistrer la variation de la densité de courant. Ce test permet principalement de déterminer le potentiel de rupture de la couche d'oxyde.

La polarisation cyclique effectue un balayage de -0,25V à 2V, toujours par rapport au potentiel en circuit ouvert et à la même vitesse, et le balayage est ensuite inversé. Ce test permet de caractériser la susceptibilité du matériau à la corrosion par piqûration.

Une étude antérieure sur la corrosion d'alliages d'aluminium dans une solution au pH presque neutre a montré qu'après plusieurs cycles de polarisation, une stabilisation de la couche d'oxyde est observée. La croissance de la couche d'oxyde a aussi causé une diminution de la densité de courant (Lee et al., 2001). Ainsi, afin d'évaluer la stabilisation de la couche d'oxyde, certains alliages ont été soumis à 1, 4 et 8 cycles de corrosion. Entre deux cycles de corrosion, le montage reste intact et le bullage perdure.

4.2.3 Absorption atomique

La quantité d'éléments toxiques largués dans la solution lors des tests de corrosion peut donner des informations préliminaires sur la toxicité des matériaux. Ainsi, certaines solutions ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique afin de détecter la contenance d'ions d'aluminium (Al) et de vanadium (V), éléments considérés les plus toxiques entrant dans la composition des alliages de titane bêta.

Un spectrophotomètre de modèle AA-5000 (Perkin-Elmer, Oak Brook, IL) a été utilisé. La résolution de détection de l'aluminium et du vanadium était respectivement de 0,2ppm et 0,05ppm.

4.2.4 Analyses statistiques

Les moyennes et les écarts types des paramètres de corrosion ont été obtenus à partir d'au moins trois échantillons (spécifiés dans chacun des chapitres de résultats). Les analyses de variance (ANOVA) ont été faites à l'aide du logiciel Microsoft Office Excel avec un niveau significatif $\alpha = 5\%$ afin de détecter des différences distinctives entre deux groupes d'échantillons.

CHAPITRE 5. Corrosion d'un alliage de β -Ti : Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al

Le premier chapitre de résultats est présenté sous la forme d'un article intitulé "Corrosion Behaviour of a Beta-Titanium Alloy", article ayant été soumis au journal international Bio-Medical Material Engineering (BMME) en octobre 2003. Il traite de l'évaluation de la résistance en corrosion d'un alliage de titane bêta, le Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al.

Différents tests de corrosion ont été effectués sur les échantillons, soit la polarisation anodique et la polarisation cyclique. Aussi, ce dernier type de test a été reproduit plusieurs fois sur les mêmes échantillons (1, 4 et 8 cycles) afin d'évaluer la stabilité de la couche d'oxyde. De ces essais, il a été observé que le potentiel de rupture de la couche d'oxyde est très élevé ($>3,5V$) et qu'une stabilisation de la couche d'oxyde s'effectue à partir du 4^{ième} cycle de corrosion environ.

Des analyses de surface ont été effectuées, soit les analyses XPS, AES, MEB, ainsi que l'angle de contact. Les analyses XPS ont montré la présence de Ti, C, O, Mo, Nb et Al avant la corrosion, et l'incorporation de calcium et de phosphore subséquent, de même que la disparition des éléments d'alliages. Les oxydes présents en surface étaient initialement le TiO_2 et d'autres oxydes métalliques, pour ensuite laisser place qu'au TiO_2 et certains oxydes de calcium et de phosphore. Les analyses AES ont appuyé les résultats XPS quant à la composition de la surface et ont démontré une augmentation significative de l'épaisseur de la couche d'oxyde lors des tests de corrosion. Cette augmentation semble atteindre un plateau avant d'atteindre le 8^{ième} cycle; en s'appuyant sur les résultats de corrosion, on peut même poser comme hypothèse que l'atteinte du plateau se fait vers le 4^{ième} cycle de corrosion.

Les micrographies prises au MEB ne montrent pas de changement significatif de la morphologie de la surface, à l'exception d'une certaine accumulation de matière aux joints de grains. Les résultats de l'angle de contact montrent une augmentation de l'énergie libre de surface causée par l'oxydation lors de la corrosion, ainsi que par l'adsorption de Ca et P. Afin d'évaluer le potentiel de toxicité de cet alliage, des analyses d'absorption atomique ont été effectuées sur quelques solutions utilisées pour la corrosion, et ce, après 1 et 8 cycles. Seul la teneur en aluminium et en vanadium a été mesurée, ces deux éléments étant considérés comme les plus toxiques. Un très faible taux de Al et V a été mesuré, appuyant les résultats de corrosion qui indiquaient un faible taux de corrosion. Nous pouvons donc conclure à une excellente résistance en corrosion, une stabilisation de la couche d'oxyde avec le temps ainsi qu'un faible potentiel de toxicité de l'alliage, même à long terme.

Corrosion Behaviour of a Beta-Titanium Alloy

Edith Martin ¹, Aziza Manceur ¹, Stéfania Polizu ¹, Oumarou Savadogo ², Ming H. Wu ³,
L'Hocine Yahia ¹

¹ Groupe de Recherche en Biomécanique/Biomatériaux, École Polytechnique de
Montréal, C.P.6079, Succ. cv, Mtl (QC) H3C 3A7, Canada

² Laboratoire d'électrochimie et des matériaux énergétiques, École Polytechnique de
Montréal, C.P.6079, Succ. cv, Mtl (QC) H3C 3A7, Canada

³ Memry Corporation, 3 Berkshire Boulevard, Bethel, CT, 06801, USA

Corresponding author: L'Hocine Yahia

Professor and Director of Biomechanics and Biomaterials Research Group, Department
of Mechanical Engineering, École Polytechnique, P.O. Box 6079, Station Centre-ville,
Montreal, Quebec, H3C 3A7, Canada

tel: 514-340-4711 ext. 4378

fax: 514-340-4611

yahia@grbb.polymtl.ca

5.1 Abstract

The beta-titanium alloy, a particular type of titanium, has been investigated as a biomaterial because of its good mechanical performances and its high corrosion resistance and biocompatibility. This work focuses on the corrosion performance of a β -titanium alloy of composition Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al in Hank's physiological solution. Potentiodynamic tests were performed from -0,25V to 3,5V; the breakdown potential was not reached. To observe the behaviour of the alloy while submitted to long-term aggressive conditions, 1, 4 and 8 cycles of cyclic polarization were carried out. Results show a high resistance of the alloy to corrosion and a stabilization of the surface after several corrosion cycles. Pitting was not observed and a fast ability of the surface to repassivate was noticed. The surface was characterized by different techniques before and after corrosion testing. Following the corrosion tests, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) showed the presence of calcium and phosphorus, an increase of the oxide layer was measured by Auger Electron Spectroscopy (AES), a relatively smooth surface was visualised by Scanning Electron Microscopy (SEM) and contact-angle measurements showed that the surface energy increased.

Keywords: beta-titanium, corrosion, cyclic polarization, surface characterization, biocompatibility

5.2 Introduction

Titanium was first described at the end of the forties as the *Wonder Metal*. Since then, it has been exploited in the aerospace and the biomedical field. Titanium alloys are used in the manufacture of several types of biomedical implants in particular for dental implants, bone anchoring devices and plates, cardiac prostheses, stents and other prostheses for articulation replacement [1]. A particular beta-titanium alloy for orthodontic wires was first introduced by Goldberg and Burstone in 1979 [2].

To date, the most currently used titanium-based biomaterial is the Ti-6Al-4V alloy. This material possesses a lower elastic modulus closer to the one of bone, superior biocompatibility and enhanced corrosion resistance compared to other biomaterials like stainless steel and Vitallium [3]. However, one of the drawbacks of this material is related to the presence of aluminium and vanadium, known for their toxicity; their presence in large amounts as alloying elements may induce adverse biological reactions when implanted [4]. Research focusing on improving titanium led to a new structure, the beta-titanium. This alloy shows good overall properties superior to the ones of Ti-6Al-4V from a biocompatibility and mechanical point of view. Several excellent characteristics recommend β -Titanium alloy as an interesting biomaterial: i) a high strength, ii) an excellent corrosion resistance, iii) a high-cycle fatigue resistance, iv) a low density, v) an excellent cold formability at low cost [5,6]. Also, they can have a variable fatigue resistance and a relatively low elastic modulus compared to other metallic biomaterials.

Two principal phases, namely α and β , can compose titanium alloys. The crystalline structure of these phases is very different; the first one is close-packed hexagonal and the second one presents a body-centred cubic crystal structure [7]. The stability degree of the beta phase is calculated in molybdenum equivalent. This factor is determined by the amount of beta stabilizers elements added to titanium, such as Mo, V, Nb and more

[8]. Other elements, like oxygen and aluminum, are rather α -stabilizers [9]. According to the elements of addition, the phase of the alloy can be determined using the equation of equivalent molybdenum in weight formula with the coefficients fixed for a given element [10].

$$\text{Mo eq. (\%wt)} = 1.0\text{Mo} + 0.67\text{V} + 0.44\text{W} + 0.28\text{Nb} + 0.22\text{Ta} + 2.9\text{Fe} + 1.6\text{Cr} - 1.0\text{Al}$$

This equation allows us to visualize the phase of the alloy on the balance diagram. It is agreed that under a molybdenum equivalent weight of 8%, the microstructure is mainly composed of alpha phase, and over 30% the microstructure consists in a beta stable phase. Between 8 and 30%, the alloy microstructure is composed of both phases and is called metastable [8,11]. The alloy used in our study displays a value of 10.46% and is therefore part of this last class.

For beta-titanium alloys, the alloy composition is a very important parameter and its variation leads to significant modification in the mechanical behaviour. For example, the elastic modulus, the tensile strength and the elongation vary respectively from 45 to 105 GPa, 500 to 1250 MPa and 2 to 65% [12]. The addition of a large amount of Mo (superior to 10%) changes those values. The elastic modulus is then comprised between 74 to 85 GPa, the tensile strength is between 1050 to 1160 MPa and the elongation goes from 18 to 25% [3,13,14].

A critical parameter that can modify the α/β balance is the heat treatment. It was proved that a precipitate alpha phase and change of grains size could appear after heat treatments, thus modifying the microstructure [11]. As a result, a variation of the mechanical and chemical properties of the alloy is obtained [3,15]. It has been observed that metastable beta titanium alloys show different behaviours in fatigue, their limit varying from 650 to 1000 MPa at 10^7 cycles. In the case of the alloys with coexisting

phases, a crack initiation occurs in alpha grain boundaries or in alpha colonies. Also, the fatigue life is greater for alloys with good volume of alpha phase [16].

An important property linked to the microstructure is the possibility to obtain superelasticity in some β -titanium alloys. This behaviour refers to the ability of the alloys to accommodate deformation when submitted to a stress by modifying its microstructure and recover its original microstructure and shape when unloaded. Therefore a higher elastic deformation compared to other non-superelastic beta-titanium alloys is obtained. Accommodation is accomplished by forming martensite at room and higher temperature and by activating slips at low temperatures. The production of martensite plates requires an unstabilized microstructure; this is obtained in an alloy water quenched after heating above the β transus, and not followed by aging treatment. Superelasticity is seen in titanium alloys which have fully β metastable microstructure or β rich microstructure ($\alpha+\beta$). This phenomenon is reversible because the alloy austenite start temperature (A_s), the temperature at which austenite starts to form, is below room temperature [17,18].

Another beta-titanium particularity consists in toughening by twinning and martensite transformation [18]. That specificity enhances the resistance to fatigue crack propagation.

Beta titanium alloys are known for their corrosion resistance. Previous studies showed that this capacity relies on the formation of an oxide layer on the surface of the material [3,5,6,19,20] . It was demonstrated that addition of molybdenum helps to improve corrosion resistance in salted solutions [6,10]. Also, the addition of Mo, Nb, Cr, Si, Al and Pd produces alloys that are more resistant to corrosion or oxidizing environment [10]. On the other hand, it was suggested that addition of vanadium, silicone and more than 3% aluminum significantly diminishes the pitting potential [6]. Also, the presence of two specific phases could induce little galvanic corrosion. It is possible to observe a

faster film growth at pores or inclusions because of the heterogeneous surface film found in practice [21]. Beta-titanium containing both phases with a dominant beta-phase have been proved to have the best combination of corrosion resistance and mechanical properties [22].

The aim of this work is to explore the electrochemical behaviour of a beta-titanium alloy of composition Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al in bioliquid-like solution. Characterization of the surface was performed after each corrosion test to observe the evolution of its chemical components and its morphology. Also, contact angle measurements were conducted to evaluate the changes in the surface energy.

5.3 Materials and methods

5.3.1 Materials

Beta-titanium samples of composition Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al were provided by Memry Corporation (USA). The alloying elements are combined in a specific way in order to get a titanium alloy in a metastable beta phase microstructure with a molybdenum equivalent weight of 10.46%. The evaluation of its microstructure by optical microscopy shows that the alloy is formed of beta grains with non-homogeneously distributed alpha phase particles of small size in grains and at grain boundaries (Fig. 5.1). The samples were not sterilized and were mechanically polished. Before corrosion testing, the specimens were cleaned with acetone and methanol for ten minutes each.



Figure 5.1: Microstructure of beta titanium Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al (500X)

5.3.2 Corrosion tests

Two different corrosion tests were performed: potentiodynamic and cyclic polarization tests. They were performed in a deaerated stirred Hank's salt solution (Sigma) at 37°C and near neutral pH, as specified in ASTM standards [22-24]. We used an EG & G Princeton Applied Research potentiostat (model 273) controlled by the M352 corrosion analysis software. A saturated calomel electrode was used as the reference electrode. The solution was deaerated for an hour with gaseous nitrogen before immersion of the sample. The specimens acted as the working electrode (anode) while the counter electrodes (cathode) were in graphite.

The potentiodynamic tests consisted in scanning from -0,250V to 3,5V compared to the open circuit potential (ocp) in order to determine the breakdown potential of the sample. The cyclic polarization test describes the general behaviour of the alloy when submitted to corrosion. The recording of data was completed by conducting a scan from -0,250V to 2V with respect to the ocp, and backward, at a constant rate of 0,17mV/s. The evaluation of the corrosion behavior is done through some parameters: the corrosion potential (E_{corr}), the repassivation potential (E_p), the breakdown potential (E_b), the corrosion current (I_c) and the corrosion rate (C.R.). E_c is the corrosion potential and is an indicator of the surface stability. E_p is seen on the reversed scan as the potential at which the corrosion current density drops at a level below that measured during the forward scan. The breakdown potential is the potential at which the oxide layer breaks. The passive layer is reformed at E_p . The corrosion current (i_{corr}) and the corrosion rate (C.R.) are relative measures of the quantity of material lost.

In studies regarding the corrosion behaviour of aluminium alloy in near neutral solution, authors performed several cycles of cyclic polarization. It was shown that a stabilization of the corrosion curves occurred right after the first cycle. A growth of the oxide layer also caused the current density to decrease [25]. Therefore, in order to verify the possibility of a stabilization state of the beta-titanium surfaces, we performed 1, 4 and 8

corrosion cycles on the samples and repeated the tests in triplicate. Between two consecutive tests the set up remained untouched and the bubbling was kept throughout the tests.

5.3.3 Detection of ion dissolution

Aluminium (Al) and Vanadium (V) ions in the Hank's solution after 1 cycle and 8 cycles of corrosion were detected by flame atomic absorption spectroscopy (model AA-5000, Perkin-Elmer, Oak Brook, IL). The Al resolution was of 0,2 ppm and the V resolution was of 0,05 ppm. Ti, Mo and Nb were not measured.

5.3.4 Surface Analysis

X-ray Photoelectrons Spectroscopy (XPS) analyses were performed (ESCALAB-3 MKII) with a magnesium source of X-rays. By analyzing the binding energy, we measured the amount of elements present at the surface and their different oxidation states. This determines the composition of the outer part of the oxide layer. The curves analyses were performed with Advantage software.

Auger Electron Spectroscopy (AES) analyses were performed with a JAMP-30 Auger system (Jeol, Tokyo, Japan), set at 10keV. AES spectra and depth profiles were acquired utilizing an argon ion gun etching 143,3Å/cycle. The curves acquired described the elements at the surface, their evolution in the oxide layer and the oxide layer thickness.

Scanning Electron Microscopy (SEM) images were taken using a Jeol JSM-840, at a potential of 10kV and a probe current of 200µA. Those pictures revealed the topography's changes after corrosion at different magnifications.

5.3.5 Surface energy

Contact Angle measurements were carried out with the VCA Optima software (AST Products Inc.) and a camera. This technique consists of measuring the angle between a liquid and a surface. We used a syringe in order to expulse a 2 μ L drop. A high contact angle results from a high material-vapour surface energy. A conversion of direct measurements in surface tension was done through the harmonic method. The harmonic equation is deduced from the Young's equation. We used the contact angles of a minimum of two known surface tension testing liquids, water and formamid. The SE 2500 software (AST Products Inc.) was used to get the surface energy values.

5.4 Results

5.4.1 Corrosion tests

The potentiodynamic tests have been performed in order to determine the breakdown potential (E_b). Results proved the corrosion resistance of the material; the breakdown potential was not reached up to 3,5V. The cyclic polarization curves are useful to explain the evolution of the corrosion phenomena. They are used to determine the value of the corrosion parameters and to describe the corrosion behaviour of the material (Fig. 5.2). Corrosion parameters obtained are presented in Table 5.1.

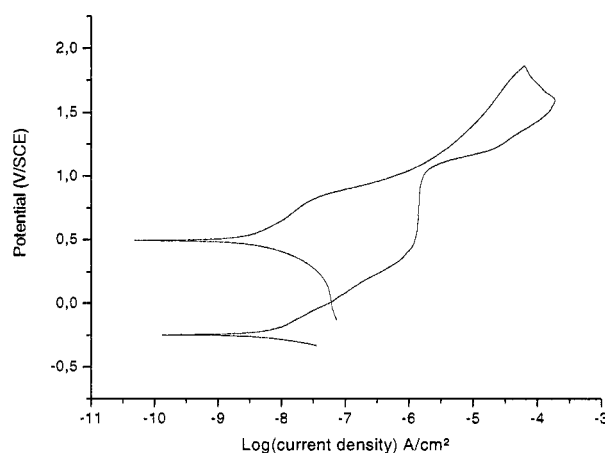


Figure 5.2: Representative Cyclic Polarization curve of β -Ti

The corrosion potential of this beta-titanium alloy after one cycle of corrosion is relatively low ($-0,21\text{V/SCE} \pm 0,09$) when compared to stainless steel or Co-Cr-Mo, but stands in the range of the values corresponding to pure titanium and other titanium alloys (between $-0,4\text{V/SCE}$ and $-0,12\text{V/SCE}$ [19]). Also, regarding the current density, the lower the value is, the more corrosion resistant the alloy is; beta-titanium samples presented an average i_{corr} of $39,9\text{nA/cm}^2$ after one cycle of corrosion. Once the direction of the potential scan is reversed, the current density decreases and no hysteresis is observed, and hence, we could conclude that this material is resistant to pitting corrosion. Surface repassivation is observed at a potential of about $0,5\text{V/SCE}$, which is superior to E_{corr} . Again, this reflects a good pitting corrosion resistance. Even though pitting corrosion did not take place, repassivation is observed. A change in the oxide layer could explain this phenomenon. Indeed, we reached very high potential in this study (2V) and this could affect the oxide layer. Such a high potential reflects extreme conditions.

Table 5.1 shows the evolution of the corrosion parameters after 1 to 8 cycles of corrosion. Between the first and the fourth cycle, the corrosion resistance decreases with the number of cycles and the curves show different profiles. Figure 5.3 shows overlaid

cyclic polarization curves after the 4th and the 5th cycle. The shape of curves is similar and the parameters measured are almost identical. The i_{corr} stabilizes to a value comprised between 80 and 160 nA/cm², which is higher than the value recorded after 1 cycle of corrosion. However, no significant changes are seen between the 5th and the 8th cycle.

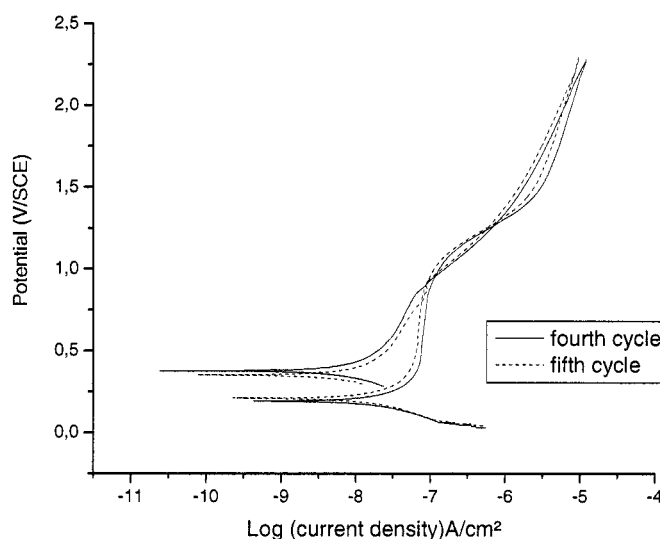


Figure 5.3: Overlaid cyclic polarization curves after the 4th and the 5th cycle

Table 5.1: Corrosion parameters of β -Ti alloy after 1 to 8 cycles of cyclic polarization

	i_{corr} (nA/cm ²)	C.R. (umpy)
1st cycle	$29,39 \pm 23,13$	$3,12 \pm 2,46$
2nd cycle	$194,49 \pm 187,62$	$20,31 \pm 20,01$
3rd cycle	$230,88 \pm 190,95$	$24,47 \pm 20,24$
4th cycle	$195,22 \pm 168,07$	$20,69 \pm 17,81$
5th cycle	$161,28 \pm 143,87$	$17,09 \pm 15,24$
6th cycle	$151,11 \pm 135,49$	$16,01 \pm 14,36$
7th cycle	$88,13 \pm 44,50$	$9,34 \pm 4,71$
8th cycle	$85,94 \pm 56,22$	$9,11 \pm 5,96$

5.4.2 Surface characterization

XPS analysis of original samples after cleaning showed that the surface is mainly composed of TiO_2 , and in lower quantities, $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$, Al_2O_3 and Nb_2O_5 . Vanadium was not detected at the surface. Carbon was present as a normal contamination. The atomic percentage of molybdenum and niobium at the surface were of 0,43% and 0,11% respectively. The aluminum content at the surface of the Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al alloy was higher than the one of Mo and Nb and presented a value of 4,4%. Because of its known toxicity, the possible Al dissolution is a concern. Therefore, atomic absorption analyses were performed in order to detect the presence of aluminum in the solution following corrosion testing. Vanadium was also assessed. None of these ions were found using detection levels of 0,02 ppm for Al and 0,05 ppm for V.

After the corrosion tests, XPS analysis showed the presence of titanium, oxygen, calcium, phosphorus and carbon (table 5.2). Titanium was mainly found in oxidized compounds like TiO_2 and possibly CaTiO_3 . The presence of oxides like CaCO_3 , CaO and P_2O_5 is probable, but previous studies reported that those elements form more complex components when integrated to the oxide layer of titanium alloys during the repassivation [26]. Carbon was found as a normal contamination, but it might also come from the Hank's solution and form components with other elements.

Table 5.2: XPS analysis - Atomic percentage of elements

Elements	Number of cycles			
	initial	1	4	8
Ti ($2p_{3/2}$)	$7,9 \pm 4,4$	$1,15 \pm 0,6$	$0,66 \pm 0,1$	$0,76 \pm 0,3$
O (1s)	$60,3 \pm 3,5$	$52,6 \pm 4,3$	$49,3 \pm 3,8$	$51,9 \pm 4,8$
C (1s)	$26,9 \pm 2,5$	$31,1 \pm 5,7$	$35,1 \pm 6,2$	$28,6 \pm 4,8$
Ca (2p)	Not present	$8,2 \pm 1,2$	$8,8 \pm 1,6$	$9,7 \pm 0,7$
P (2p)	Not present	$6,1 \pm 0,3$	$6,2 \pm 1,1$	$7,2 \pm 0,4$

AES analysis on initial samples revealed the same elements at the surface as showed by XPS analysis. It indicated an initial oxide layer thickness of 14,32nm. The carbon decreases very quickly, while other present elements like Mo, V, Al and Nb are found approximately in the same concentration as in the bulk material.

AES analysis after corrosion testing also showed the presence of carbon, calcium, phosphorus, titanium and oxygen at the surface. Upon etching, depth profiles indicated that carbon, calcium and phosphorus decrease rapidly, while titanium and alloying elements increase rapidly to reach the volume composition (Fig. 5.4). The oxide layer thickness is reported in table 5.3 after 1, 4 and 8 cycles of cyclic polarization. The values gradually increase from 14,32nm for the initial sample to 128,2nm after the 8th cycle of corrosion.

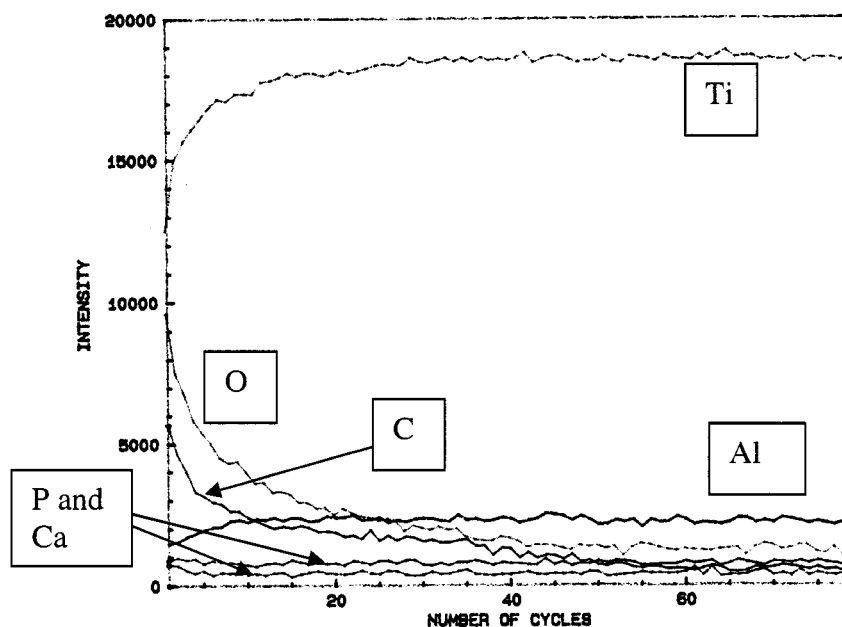


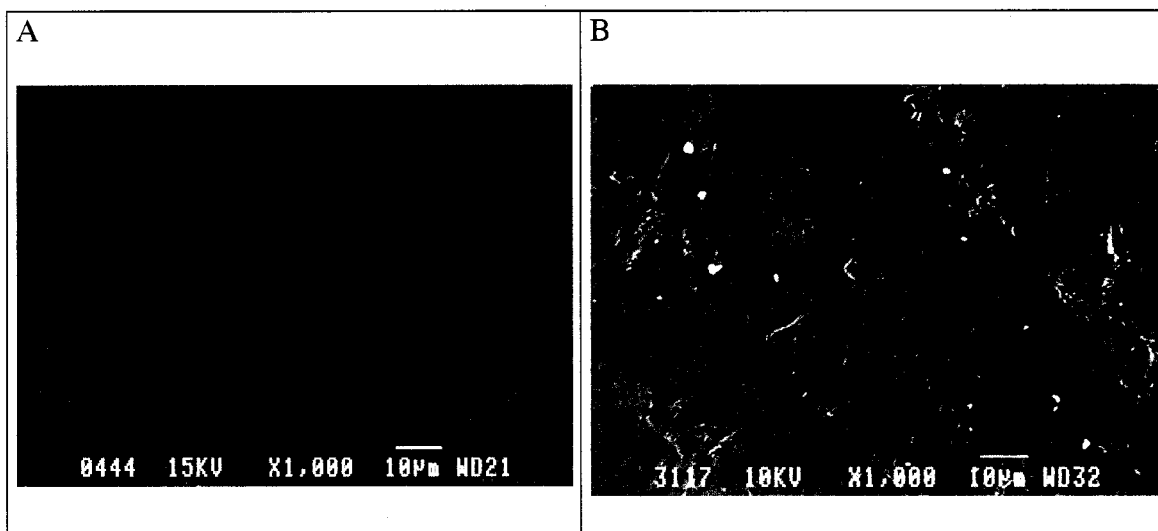
Figure 5.4: AES depth profile of β -Ti after corrosion

Table 5.3: Oxide layer thickness measured by AES

	<i>Number of cycles</i>			
	Initial	1	4	8
Oxide thickness (nm)	14,32	69,3 \pm 18,1	114,6 \pm 39,3	128,2 \pm 48,2

SEM analysis shows micrographs of the surface before and after corrosion testing. The original samples showed a smooth surface with several scratches resulting from processing and mechanical polishing (Fig. 5.5A). No major damage was noticed.

On SEM pictures taken after corrosion, a more important damaged surface could be observed for samples submitted to one cycle of corrosion (Fig. 5.5B) than for those that underwent four and eight cycles (Fig. 5.5C and D). Homogeneously distributed pores of about one or two microns were seen on the surface, even after several cycles of corrosion. However, these pores could also be seen on initial samples and seem to be due to the fabrication and machining process and not to corrosion phenomena. After eight cycles of corrosion, an accumulation of different compounds seemed to occur in preferential sites, probably grain boundaries.



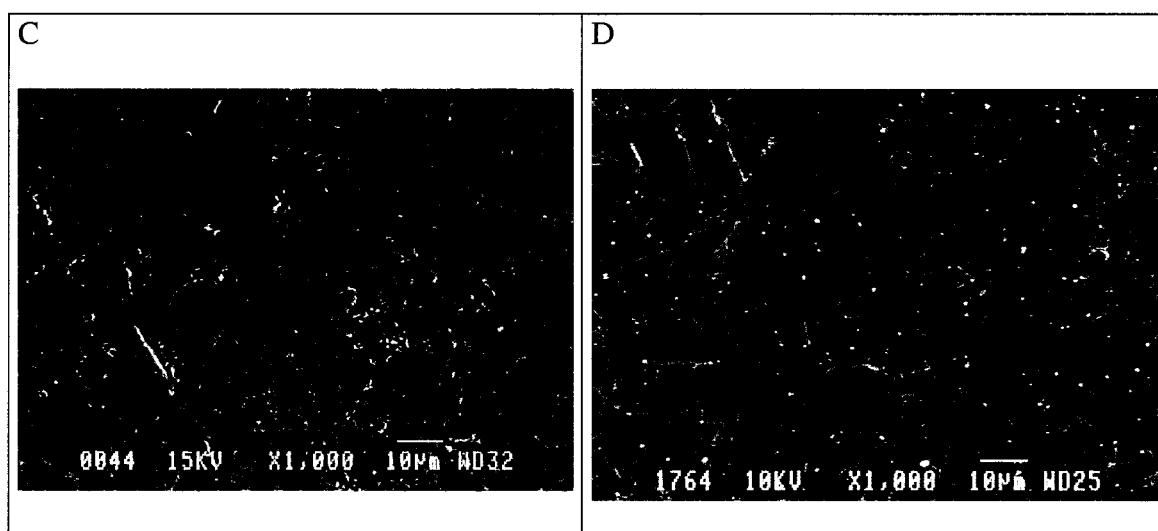


Figure 5.5: SEM pictures of beta-titanium samples at magnification of 1000X A) initial sample, B) after 1 cycle of corrosion, C) after 4 cycles of corrosion and D) after 8 cycles of corrosion.

Finally, the contact angles before and after the corrosion tests are presented in table 5.4. Free surface energy is increasing with the number of corrosion tests. Those results show that oxidation and adsorption of calcium and phosphorus in the oxide layer increase the surface tension.

Table 5.4: Surface tension resulted from contact angles

	<i>Number of cycles</i>			
	initial	1	4	8
Surface tension (dyn/cm)	46,1	56,0 ± 3,1	57,5 ± 3,7	62,6 ± 1,4

5.5 Discussion

In this study, we have evaluated the corrosion resistance of a beta-titanium alloy of composition Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al. Overall, the low corrosion potential and corrosion current showed that the alloy is highly corrosion resistant. The corrosion current density after one cycle of corrosion ($39,9\text{nA/cm}^2$) is rather low compared to non-titanium alloys: values as high as 4000 nA/cm^2 were reported for stainless steel 316L and 3000nA/cm^2 for CoCrMo [19]. Also, the breakdown potential was not reached up to a potential of 3,5V and the shapes of the polarization curves reflect a pitting resistant material. On the same curves, a repassivation of the oxide layer seems to occur around 0,5V. This is probably due to an oxygen evolution phenomena happening during the forward scan around 0,85V compared to zero due to water dissociation. The potential at which water dissociation occurs can be derived from the Nerst equation and calculated with the formula [27]:

$$\text{Water dissociation potential} = 1,23 - (0,06 \times \text{pH})$$

Therefore, compared to the Saturated Calomel Electrode (SCE) and at a pH of 7,4, water dissociation occurs around 0,65V and produces H^+ and OH^- ions. We can suppose that the OH^- ions can then react with the surface of the alloy and contribute to increase the thickness of the oxide layer and modify the surface. The H^+ ions might also associate with the nitrogen bubbled in the solution and form NH_4^+ , which in turn make the solution more basic. In fact, measurements after corrosion testing showed that the pH was of 8,6 in average. In order to avoid the water dissociation process, we would have had to respect a threshold of 0,65V. This value is slightly too low compared to *in vivo* conditions. Even though it has been reported that the intra-oral potential is between -20 and $+150\text{mV}$, the one of titanium in tissues is comprised between 450 and 550mV [28]. A threshold of 650mV seems too close to the potential that can be reached *in vivo* and attaining higher potential during the corrosion tests seemed safer.

Previous studies on the corrosion resistance of beta-titanium alloys were carried out on alloys with slightly different compositions in various solutions. Thus, a cyclic polarization test was performed on an alloy of composition Ti-15V-3Cr-Al-3Sn [3] and another one on an alloy of Ti-15Mo-3Nb-Al [25]. Both studies were carried out in salted acidic solutions. It is worthwhile to note that the conditions used do not allow us to directly compare our results with those reported in the literature since slightly different experimental conditions influence the results significantly. However in agreement with our results, their results show that these materials do not reach the breakdown potential of the oxide layer within an interval of 0,3 to 2,1V compared to the open circuit potential. They also reported that XPS analysis before corrosion showed that the surface is mainly composed of TiO_2 and in lower quantities $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$, Al_2O_3 and Nb_2O_5 . This composition is in agreement with the one reported in the present work [3,7,29].

In our study, the amount of Ti found at the surface after corrosion testing was considerably reduced passing from 7,9% at the initial state to 1,15% after one corrosion test, 0,66% after 4 cycles and 0,76% after eight corrosion tests. This can be correlated with the presence of calcium and phosphorus; indeed, XPS analyses indicated that calcium and phosphorus were present in large amounts at the surface of the specimen after 1, 4 and 8 cycles. We can therefore assume that the calcium and phosphorus embedded in the oxide layer recover the titanium compounds.

Previous studies demonstrated that phosphate and calcium ions were implicated in the oxide regeneration of titanium alloys; it was suggested that phosphorus ions facilitate the adsorption of calcium ions. Because the repassivation of the oxide layer almost occurs instantly, it was also proposed that larger molecules don't play a role in this process [26]. Nevertheless, corrosion tests performed in solution containing proteins also led to hypothesize that anions in the environment may have an influence on the final composition of the repassivated layer. They suggested that proteins may be adsorbed in the form of a complex metal/ protein/hydroxide and increased the corrosion resistance of

the alloy [22]. Those two previous studies explain the presence of the calcium and phosphorus found in chemical analysis. These elements come from the Hank's solution and probably help preventing corrosion by integrating the oxide layer. The beta phase crystalline structure allows higher levels of solid solution elements making the incorporation of calcium and phosphorus through the oxide layer easier [10].

AES results confirmed the presence of the elements detected by XPS analysis. This is in agreement with previously reported results on a similar alloy of composition Ti-15Mo-3Nb-Al. The authors noticed certain stabilization in the evolution of the proportion of V, Mo and Al through the oxide layer. Also, it is seen that titanium and oxygen are the prevalent elements in the passive film. Finally, the stabilizing elements are found in small quantity in the external layer of the passive film and slightly increase to reach the bulk composition upon etching [25].

In our study, AES depth profiles showed an increase of the oxide layer thickness. It seems that the thickness increases at each cycle and that the oxide growth reaches its maximum before the 8th cycle was performed. Values of oxide layer thickness do not vary significantly passing from 114,6nm after the fourth cycle of corrosion to 128,2nm after the eighth cycle. Also, after the 4th cycle, when the oxide layer thickness stabilizes we can see that corrosion parameters have also stopped fluctuating. With conduction of several corrosion cycles, the corrosion current increased and the corrosion potential decreased during the first cycles. After the fourth cycle, these parameters tend to stabilize. This corrosion stabilization after the fourth cycle can be correlated to the oxide layer thickness stabilization. However, it is difficult to attribute the increasing of the oxide layer thickness during the four first cycles to the material properties or rather to the water dissociation process.

The absence of vanadium, aluminium, molybdenum and niobium at the surface suggests that not much ions were released in the solution. To evaluate the release degree of

some elements, an atomic absorption analysis of the Hank's solution used were performed to get the amount of aluminium and vanadium present. It is of great concern to verify if toxic ions were released. Aluminium and vanadium have been proved to be toxic respectively on the central nervous system and on the respiratory system and other organs. Also, those ions considerably reduce the cell growth in amount of 0,4 mass ppm or more [13,30]. Atomic absorption indicated that aluminium was present in an amount of under 0,02ppm and the vanadium at a level under 0,05ppm after one cycle of corrosion. Hank's solution has also been analyzed after 8 cycles of corrosion, which may results in the highest release of toxic products. Even in such conditions, the amount of aluminium and vanadium was at the same level as after one cycle of corrosion.

The contact angle results show an increase of the surface tension after corrosion. This might be caused by the increase of the oxide layer thickness and the adsorption of calcium and phosphorus. The values found in this study are ranked between 46,1 (initial) and 62,6dyn/cm (after 8 cycles) (Table 5.4). The initial sample seems to be the one favouring the most cell adhesion since cells adhere quite well when titanium surface tension is about 44-54dyn/cm [31].

Generally, beta-titanium alloys show great properties as biomaterials. Alloys with similar compositions showed the lowest elastic modulus, a high strength resistance and a good fatigue resistance. On the other hand the beta-titanium alloy presents a low wear resistance compared to $\alpha + \beta$ alloys, and needs to be improved. This weakness is related to the oxide composition which is influenced by the overall alloy composition [3].

5.6 Conclusion

Beta-titanium alloy is an alloy of choice because of its corrosion resistance, its fatigue strength and its biocompatibility. As implants have limited lifetime due to corrosion, a corrosion study was performed to understand the evolution of this phenomenon during eight cycles and to establish a relationship between oxide layer and corrosion behaviour. The results obtained showed that the Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al alloy is highly resistant to corrosion. Its breakdown potential was not reached up to 3,5V.

Corrosion parameters, XPS, AES and surface tension results did not show a significant difference between the samples that underwent four cycles of corrosion and eight cycles of corrosion. The oxide layer thickness reaches its maximum after four cycles of corrosion. In fact, a great increase of the oxide layer thickness during four cycles explains the tendency of the material to stabilize its surface in oxidative environment. This agrees with the stabilization of the corrosion parameters after four cycles. Finally, vanadium and aluminium were not detected in toxic amounts in the corrosion solutions.

5.7 Acknowledgements

The authors thank the NSERC and the FCAR for funding.

5.8 References

- [1] J. Black, G.W. Hastings, Corrosion of metallic implants . In: Handbook of biomaterial properties, J. Black, G. W. Hastings, eds., Chapman & Hall, London, 1998, 590p.
- [2] J. Goldberg, C. J. Burstone, An evaluation of beta titanium alloys for use in orthodontic appliances, J dent Res 58 (1979), 593-600.R.

- [3] M. Long, H. J Rack, Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective, *Biomaterials* 19 (1998), 1621-1639.
- [4] T.-I. Kim, J.-H. Han, I.-S. Lee, K.-H. Lee, M.-C. Shin, B.-B. Choi, New titanium alloys for biomaterials: A study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity, *Bio-Medical Materials and Engineering* 7 (1997), 253-263.
- [5] J. Black, W. Hastings, Titanium and titanium alloys. In: *Handbook of biomaterial properties*, J. Black, W. Hastings, eds., Chapman & Hall, London, 1998, 590 p.
- [6] W. Schutz, Environmental Behavior of Beta Titanium Alloys, *JOM* (1994), 24-29.
- [7] M. A. Khan, , R. L. Williams, D. F. Williams, *In-vitro* corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment, *Biomaterials* 17 (1996), 2117-2126.
- [8] S. K. Jha, K. S. Ravichandran, High-cycle Fatigue Resistance in Beta-Titanium Alloys, *JOM* 52 (2000), 30-35.
- [9] J. C. Scully, *The Fundamentals of Corrosion*, 3^d ed., Pergamon Press, Toronto, 1990, 226 p.
- [10] D. Eylon, A. Vassel, Y. Combres, R.R. Boyer, P.J. Bania, R.W. Schutz, Issues in the development of beta titanium alloys, *JOM* (1994), 14-15.
- [11] X. Huang, J. Cuddy, N. Goel, N.L. Richards, Effect of Heat Treatment on the Microstructure of a Metastable β -Titanium Alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance* 3 (1994), 560-566.
- [12] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Design and mechanical properties of new type titanium alloys for implant materials, *Materials Science and Engineering A243* (1998), 244-249.
- [13] Y. Okazaki, S. Rao, Y. Ito, T. Tateishi, Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V, *Biomaterials* 19 (1998), 1197-1215.
- [14] L. D. Zardiackas, D.W. Mitchell, J.A. Disegi, Characterization of Ti-15Mo beta titanium alloy for orthopaedic implant applications. In: *Medical Applications of Titanium and its alloys: The material and biological Issues*, ASTM STP, 1996, pp. 60-75.

- [15] G. M. Niinomi, D. Eylon, S. Fujishiro, C. Ouchi, Effect of β Phase Stability at Room Temperature on Mechanical Properties in β -rich $\alpha + \beta$ Type Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe Alloy, *ISIJ International* 42 (2002), 191-199.
- [16] T. Akahori, M. Niinomi, K.-I. Fukunaga, I. Inagaki, Effects of microstructure on the short fatigue crack initiation and propagation characteristics of biomedical alpha/beta titanium alloys, *Physical Metallurgy and Materials Science* 31 (2000), p. 1949.
- [17] T. Grosdidier, M.J. Philippe, Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy, *Materials Science and Engineering A291* (2000), 218-223.
- [18] Q. Y. Sun, S. J. Song, R. H. Zhu, H.C. Gu, Toughening of titanium alloys by twinning and martensite transformation, *Journal of Materials Science* 37 (2002), 2543-2547.
- [19] K. J. Bundy, Corrosion and other Electrochemical Aspects of Biomaterials, *Critical Reviews in Biomedical Engineering* 22 (1994), 139-180.
- [20] J. L. Gilbert, C. A. Buckley, E. P. Lautenschlager, Titanium oxide Film Fracture and Repassivation: the effect of potential, pH and aeration, *Medical Applications of Titanium and its alloys: The material and biological Issues*, ASTM STP 1272, 1996, pp. 199-215.
- [21] J. M. West, Basic Corrosion and Oxidation, Ellis Horwood Ltd ed., Halsted Press, Toronto, 1980, 247p.
- [22] M. A. Khan, R. L. Williams, D. F. Williams, The corrosion behavior of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions, *Biomaterials* 20 (1999), 631-637.
- [23] American Standard and Testing of Materials, Standard Reference Test method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM G5, 1994.

- [24] American Standard and Testing of Materials, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices, ASTM F2129, 2001.
- [25] H. Lee, F. Xu, C.S. Jeffcoate, H.S. Isaacs, Cyclic Polarization Behavior of Aluminum Oxide Films in Near Neutral Solutions, *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 (2001), B31-B34.
- [26] T. Hanawa, K. Asami, K. Asaoka, Repassivation of titanium and surface oxide film regenerated in simulated bioliquid, *J. Biomed. Mater. Res.* 40 (1998) 530-538.
- [27] P. Marcus, J. Oudar, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker, USA, 1995, 656 p.
- [28] T. P. Hoar, D.C. Mears, Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants, *Proc R Soc A* 294 (1966), pp. 486-510.
- [29] R. W. Schutz, D. E. Thomas, Corrosion of titanium and titanium alloys. In: *Metals handbook*, ASM International, ed., Ohio, 1989.
- [30] L. Friberg, G. F. Nordberg, V.B. Vouk, *Handbook on the toxicology of metals* E. Kessler, ed., Elsevier Scientific, New York, 1986.
- [31] P. Tengvall, *Proteins at Titanium Interfaces*, *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical application* Springer, New York, 2001, pp. 457-483.

CHAPITRE 6. Corrosion d'un alliage de β -Ti : Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al

6.1 Test de corrosion

Pour l'alliage de titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al, seul l'essai de polarisation cyclique a été fait, afin de comparer l'effet de la passivation à l'acide sur la résistance en corrosion du matériau. Ce test permet de vérifier la susceptibilité du matériau à la piqûration dans des conditions similaires à celles subies lors d'une implantation, ainsi que la reformation de la couche d'oxyde lors du renversement du potentiel, ce que la polarisation anodique ne permet pas. Ainsi, la figure suivante montre des courbes typiques obtenues par la polarisation cyclique pour les deux types de traitements de surface, soit le polissage mécanique et la passivation. Les profils sont similaires pour les deux cas.

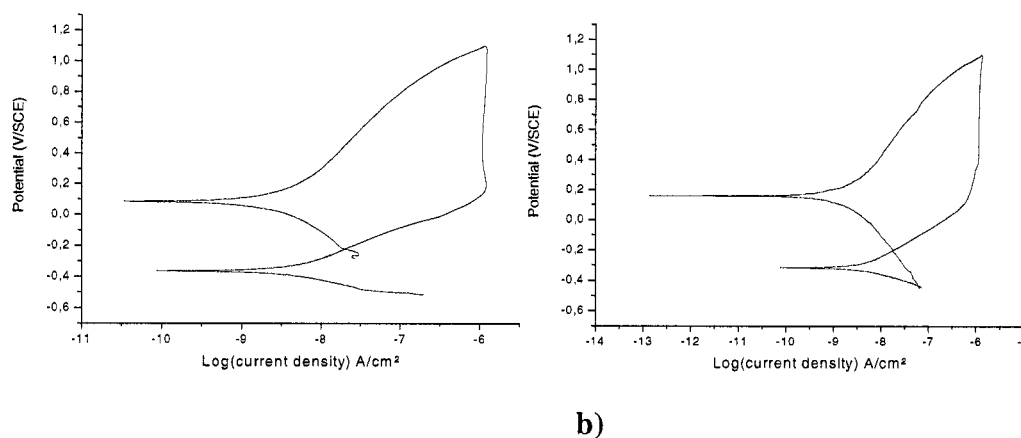


Figure 6.1 : Courbes de polarisation cyclique de beta titane a) mécano-poli et b) passivé à l'acide.

Il est à noter que le potentiel maximum atteint est de 1,1V, contrairement à 2V lors du chapitre précédent. Ce changement a été adopté par notre laboratoire, avant même qu'il ne soit suggéré lors d'une conférence de l'ASM (MPMD 2003 : Materials processes and medical devices) pour éviter l'évolution de l'oxygène par la dissociation de l'eau. Ce

phénomène cause la formation d'ions H^+ et OH^- qui peuvent influencer les réactions à la surface des échantillons, tel que mentionné dans le chapitre précédent, et n'a pas de signification physiologique.

Les paramètres de corrosion évalués sont reportés dans le tableau suivant, la moyenne ayant été calculée à partir de sept échantillons par groupe. Malgré la grande similitude entre les densités de courant et les taux de corrosion des deux types d'échantillons, les potentiels de corrosion et de repassivation sont significativement différents. En effet, les échantillons passivés ont montré des potentiels plus élevés que les échantillons polis, indiquant que le premier groupe est plus résistant à la corrosion.

Tableau 6.1 : Paramètres de corrosion du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al

	E_{corr} (V/SCE)	E_{rep} (V/SCE)	i_{corr} (nA/cm ²)	C.R. (umpy)
Polissage mécanique	-0,378 (±0,034)	0,082 (±0,065)	4,956 (±1,707)	0,218 (±0,041)
Passivation acide	-0,309 (±0,033)	0,176 (±0,043)	4,565 (±1,187)	0,224 (±0,094)

Le potentiel de rupture de la couche d'oxyde n'est observé pour aucun échantillon, et ce, jusqu'à une valeur de potentiel de 1,1V/SCE, dénotant ainsi une grande résistance à la corrosion par piqûration. Une repassivation de la couche d'oxyde est observée, malgré qu'il n'y ait pas eu de rupture de celle-ci (pas de E_b). Étant donné que la composition de la couche d'oxyde a tout de même été modifiée au cours de l'essai de corrosion, l'alliage retrouve son état passif à un potentiel différent du potentiel de corrosion ; c'est le potentiel de repassivation ou de corrosion final. Plus ce potentiel est élevé, plus l'alliage est résistant à la corrosion car il recouvre rapidement la stabilité de sa couche d'oxyde (Hsu et al., 2004, Hsu et al. (1), 2004).

Les valeurs de densité de courant et de taux de corrosion pour les deux groupes ne sont pas différentes de façon significative. Par contre, les groupes d'échantillons testés ont tous deux montré une faible densité de courant de corrosion, indiquant une corrosion uniforme et réduite, ainsi qu'un faible taux de corrosion, marquant un largage d'ion minimal de la part des alliages étudiés.

6.2 Caractérisation de surface

6.2.1 Spectroscopie de photoélectrons à rayons X

Un survol typique est montré dans la figure 6.2, où l'on peut y observer les éléments présents à la surface. Le pourcentage atomique de ces éléments est présenté dans le tableau suivant. Un seul échantillon initial a été étudié par groupe, expliquant l'absence d'écart type pour ces valeurs.

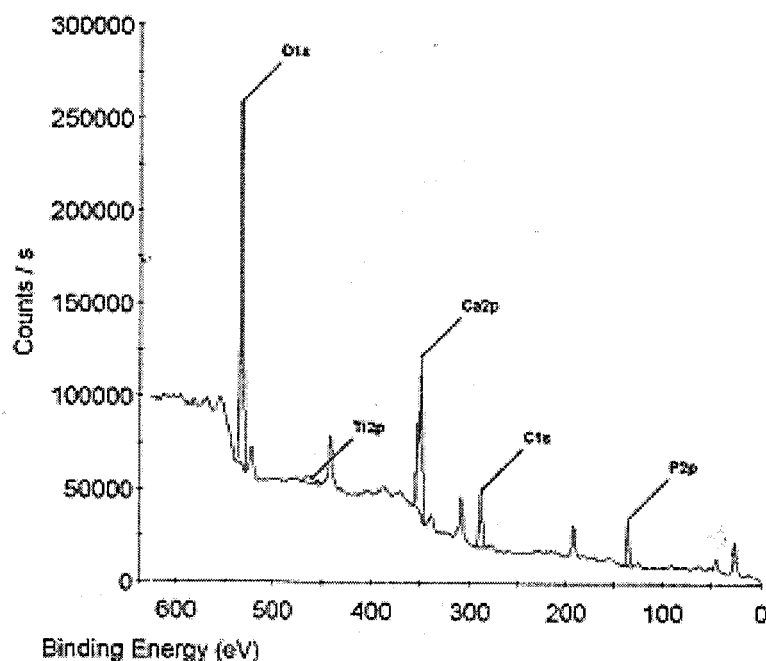


Figure 6.2 : Survol XPS du Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al après la corrosion

Les pics sont identifiés jusqu'à une valeur d'énergie de liaison d'environ 600eV. Au-delà de cette valeur, les pics présents sont simplement reliés aux orbitales moins prépondérantes des éléments déjà identifiés, de même que les pics apparaissant sur la figure mais n'étant pas désignés.

Tableau 6.2 : Composition par XPS du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al avant et après corrosion

	Initial (%At.)		Après corrosion (%At.)	
	Passivation acide	Polissage Mécanique	Passivation acide	Polissage mécanique
C	48,3	57,5	31,6 ($\pm 3,3$)	30,1 ($\pm 3,2$)
O	39,1	33,0	52,4 ($\pm 2,7$)	53,8 ($\pm 1,7$)
Ti	8,6	6,0	0,6 ($\pm 0,4$)	0,6 ($\pm 0,3$)
Mo	0,6	0,4	----	----
V	0,8	----	----	----
Nb	0,6	----	----	----
Al	1,9	3,1	----	----
Ca	----	----	8,7 ($\pm 1,2$)	8,6 ($\pm 1,4$)
P	----	----	6,7 (± 1)	6,9 ($\pm 0,9$)

Dans le cas des échantillons initiaux, le carbone, l'oxygène et le titane sont les trois éléments majoritairement présents. De petites quantités, voire des traces, d'éléments d'alliage sont aussi observées. Après les essais de corrosion, les matériaux montrent une importante quantité de carbone et d'oxygène alors que les autres éléments présents initialement diminuent considérablement. De plus, le calcium ainsi que le phosphore sont observés en grande quantité à la surface. Les différences de composition entre les deux groupes ne sont pas statistiquement significatives. Le carbone est une contamination normale retrouvée à la surface des matériaux lors d'analyses car aucun décapage n'a été effectué pour l'enlever.

L'analyse de spectres à haute résolution montre la présence du titane sous la forme $Ti(0)$, Ti_2O_3 et TiO_2 avant la corrosion, et la présence majoritaire du TiO_2 après les tests de corrosion, avec des traces des deux autres types de titane. De plus, cette analyse permet de conclure quant à la diminution de la quantité d'oxyde de titane, de même que l'augmentation de la quantité d'oxydes de calcium et de phosphore par le phénomène de corrosion.

6.2.2 Spectroscopie à électrons Auger

L'analyse des spectres obtenus par cette méthode a appuyé les résultats XPS quant à la composition de la surface (voir figure 6.3). Avec les profils de concentration, nous pouvons observer la diminution rapide du calcium, du phosphore, du carbone et de l'oxygène dans la couche d'oxyde, ainsi que l'augmentation du titane et des éléments d'alliage jusqu'à l'atteinte de la concentration du mélange (voir figure 6.4). De plus, à l'aide de ces profils, il est possible de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde, ces valeurs étant reportées dans le tableau 6.3.

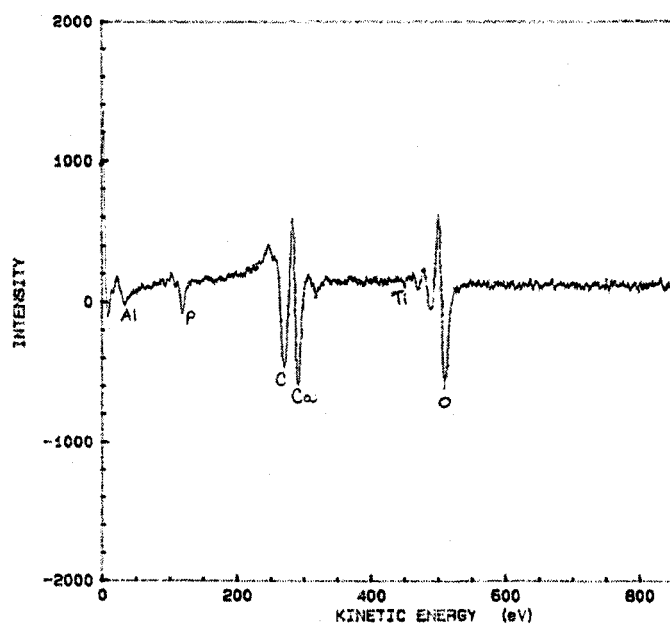


Figure 6.3 : Spectre AES typique du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al après corrosion

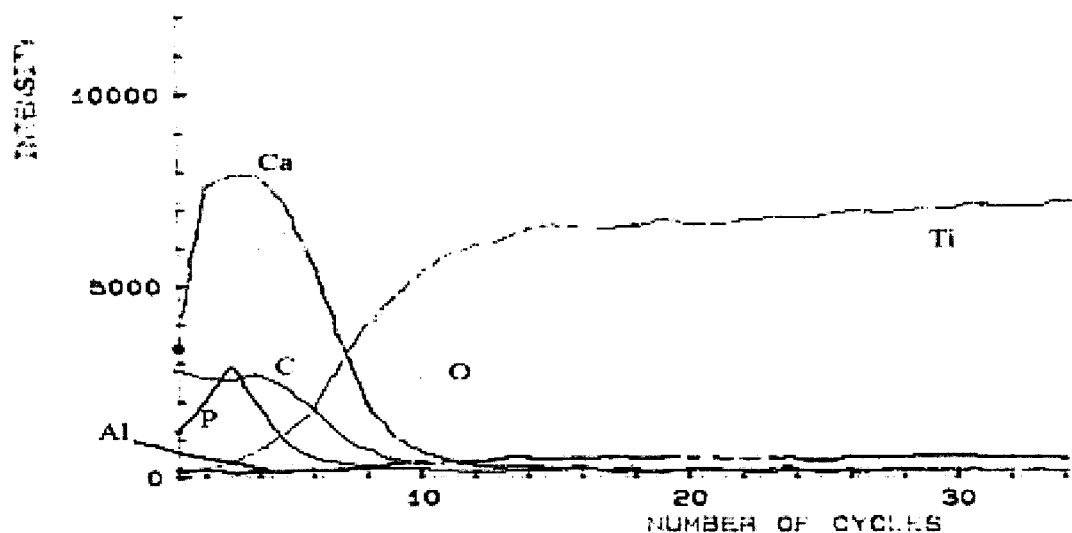


Figure 6.4 : Profil de concentration AES typique du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al après corrosion

Tableau 6.3 : Épaisseurs des couches d'oxyde du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al avant et après la corrosion

	Épaisseur initiale (nm)	Après corrosion (nm)
Polissage mécanique	21,5 ($\pm 10,1$)	38,2 ($\pm 13,1$)
Passivation acide	19,7 ($\pm 2,5$)	49,2 ($\pm 21,2$)

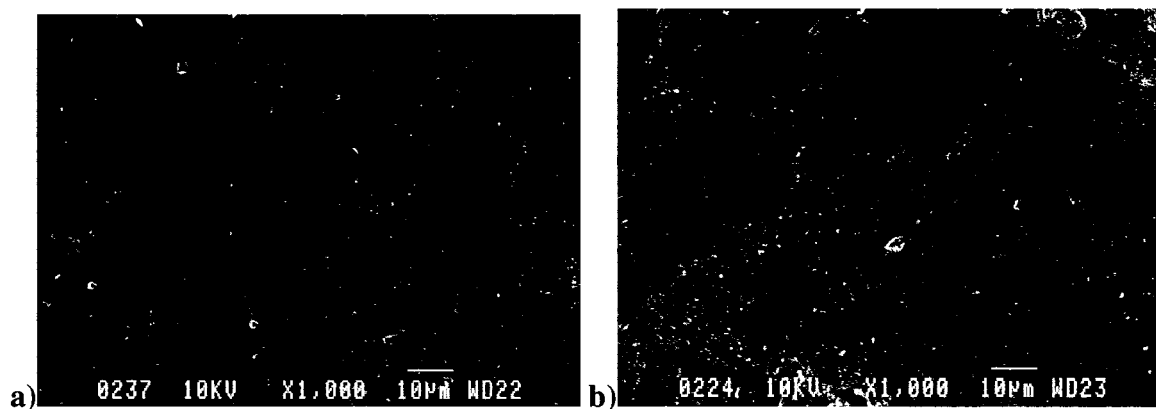
En regardant ce tableau, il semble que l'épaisseur initiale de la couche d'oxyde des échantillons passivés est inférieure à l'épaisseur des échantillons polis. Par contre, cette différence n'est pas significative, d'autant plus que l'écart type est très grand pour les échantillons polis. Après les essais de corrosion, les deux groupes de spécimens ont montré un épaissement de la couche d'oxyde ; les alliages mécano-polis ont subi une augmentation de 77%, alors que ceux ayant subi la passivation acide, une augmentation de 150%.

Il est supposé que le traitement de passivation permet la formation d'une couche d'oxyde plus uniforme lors du test de corrosion. Cette augmentation de l'épaisseur de la

couche d'oxyde est due à la polarisation et représente un excellent mécanisme de résistance à la corrosion des alliages de titane. Elle prévient le relâchement indésirable des ions, et les effets néfastes qui peuvent y être reliés.

6.2.3 Microscopie électronique à balayage

Les micrographies prises à l'aide de ce microscope avant et après les tests de corrosion sont présentées dans la figure suivante. Aucun défaut significatif n'a été observé sur les surfaces initiales à l'exception de quelques marques de polissage. Après les tests de corrosion, la morphologie de surface des deux groupes d'échantillons n'a pas subi de changement majeur. La surface demeure lisse et malgré la présence des marques de polissage, on ne peut y observer de traces de corrosion. De plus, aucun signe de corrosion par piquûre n'est noté, pas plus qu'une différence entre les surfaces des deux types d'échantillons.



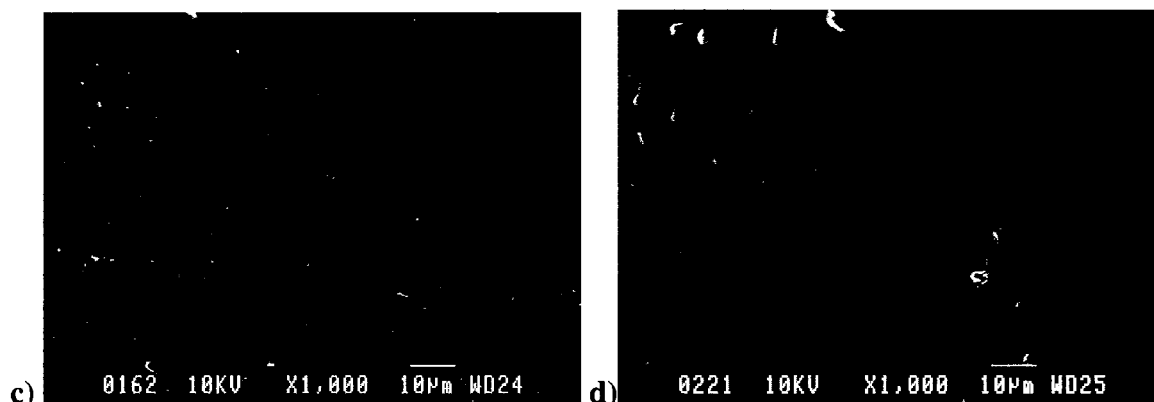


Figure 6.5 : Micrographies prises au MEB du titane bêta Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al: a) échantillon initial mécano-poli, b) échantillon initial passivé à l'acide, c) échantillon mécano-poli après la corrosion et d) échantillon passivé après la corrosion.

6.2.4 Angle de contact

Les résultats d'énergies de surface des deux groupes de titane bêta étudiés sont montrés dans le tableau suivant.

Tableau 6.4 : Énergies libres de surface du titane Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al

	Initial (dyn/cm)	Après corrosion (dyn/cm)
Polissage mécanique	38,1	53,7 ($\pm 5,6$)
Passivation acide	39,2	59,5 ($\pm 3,2$)

Les deux types d'échantillons ayant subi des traitements de surface montrent une augmentation de leur énergie de surface après les tests de corrosion, phénomène dû à l'oxydation et l'intégration d'éléments à la surface (Somorjai, 1994). La différence entre les deux groupes est significative. Les échantillons passivés à l'acide sont plus oxydés, confirmant les résultats obtenus par la spectroscopie Auger.

CHAPITRE 7. Corrosion d'un alliage de β -Ti : Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al

7.1 Test de corrosion

Une fois de plus, la polarisation cyclique a été le test de corrosion effectué sur ces échantillons de titane bêta. Tout comme le premier groupe de titane bêta étudié dans le présent mémoire, ces alliages ont été soumis à plusieurs cycles de corrosion afin d'étudier la stabilité de la couche d'oxyde. Ainsi, l'objectif était d'exécuter jusqu'à huit cycles de corrosion; toutefois, cet alliage nous a donné du fil à retordre.

En effet, les échantillons semblaient d'abord beaucoup moins stables pendant la lecture du potentiel en circuit ouvert (l'heure précédant l'essai de corrosion). De plus, vu le nombre très limité d'échantillons, seul deux des quatre tests de polarisation cyclique effectués ont été vraiment accomplis, ces réussites étant elles-mêmes relatives car jamais l'atteinte du 7^{ième} cycle n'a été réalisée. Aussi, pendant certains cycles de corrosion, jamais avant le 3^{ième}, les courbes obtenues laissaient croire qu'on observait plusieurs fois la rupture de la couche d'oxyde, démontrant bien l'instabilité de celle-ci. Ces multiples potentiels de corrosion sont aussi un signe du décollement de parties de la couche d'oxyde qui est devenue trop épaisse et précaire après plusieurs cycles de corrosion.

Malgré cela, l'effet général de la stabilisation de la couche d'oxyde après plusieurs cycles a été observé, la figure 7.1 montrant la juxtaposition des courbes de corrosion du 5^{ième} et 6^{ième} cycle. On peut y voir le phénomène énoncé précédemment comme quoi la couche d'oxyde semble se rompre en plusieurs étapes. La figure 7.2 nous montre la microstructure de l'alliage, les contrastes de blanc et de noir indiquant des phases distinctes (respectivement α et β).

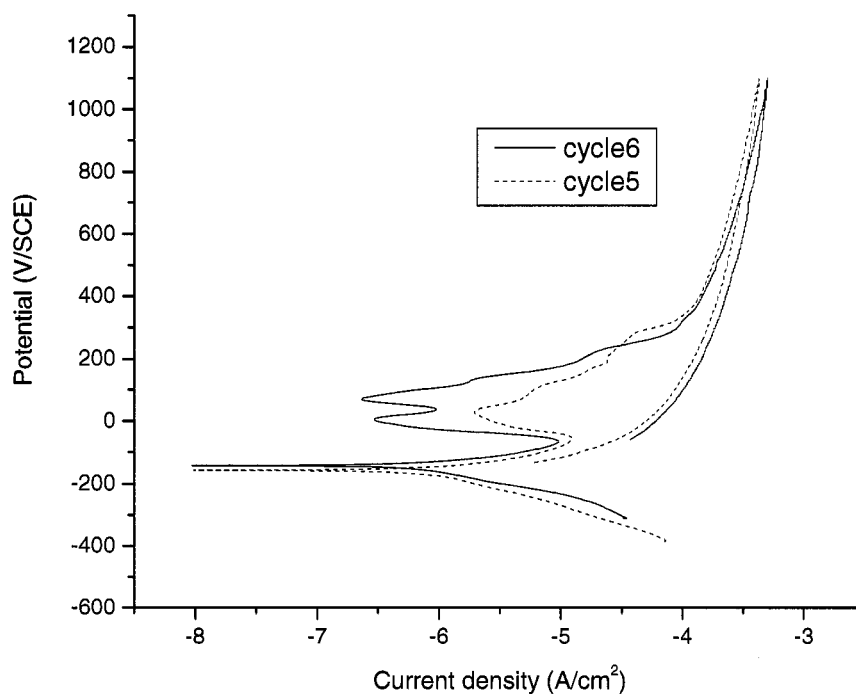


Figure 7.1: Courbes juxtaposées de polarisation cyclique du Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al

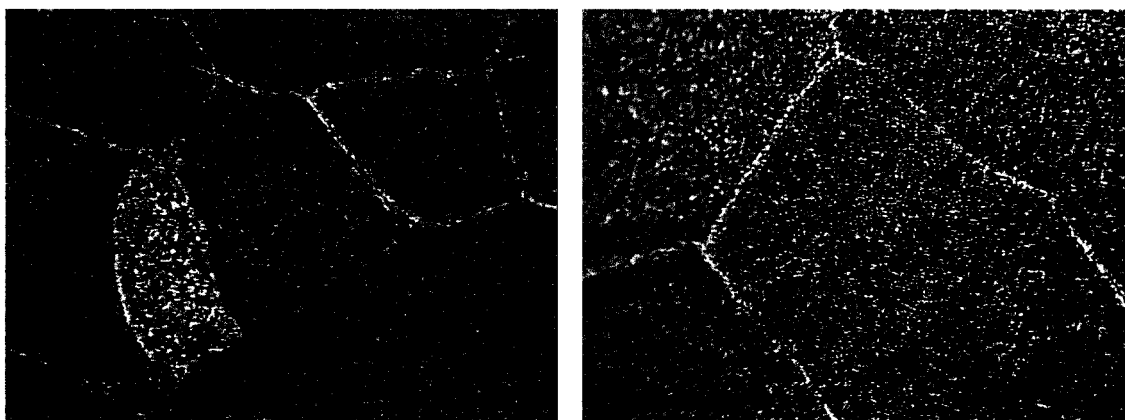


Figure 7.2: Métallographie du Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al a) grossissement de 100X et b) grossissement de 200X.

Le tableau suivant contient les paramètres de corrosion ayant pu être calculés à partir des deux courbes de polarisation cyclique obtenues. On peut y observer des valeurs très

divergentes, rendant leur analyse ardue. De plus, les deux essais effectués ne donnent pas les mêmes valeurs des paramètres de corrosion; encore un signe de l'instabilité de cet alliage.

Tableau 7.1: Paramètres de corrosion du titane Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al pour 6 cycles

Cycle	Essai 1			Essai 2		
	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} (nA/cm ²)	C.R. (mmpy)	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} (nA/cm ²)	C.R. (mmpy)
1	NA	NA	NA	26,9	532,9	$2,25 \times 10^{-2}$
2	-359,1	$3,31 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-8}$	103,7	506,8	$2,14 \times 10^{-2}$
3	-380,5	6,009	$2,54 \times 10^{-4}$	75,8	105,4	$4,45 \times 10^{-2}$
4	-365,2	0,1748	$7,38 \times 10^{-6}$	36,98	417,8	$1,76 \times 10^{-2}$
5	-323	0,07718	$3,26 \times 10^{-6}$	-157,2	1030	$4,35 \times 10^{-2}$
6	NA	NA	NA	-141,1	633,8	$2,68 \times 10^{-2}$

Il est tout de même possible de noter une stabilisation très discutable des paramètres de corrosion, soit une diminution de la différence des paramètres en comparant chacun des cycles avec le précédent. Il y a des valeurs qui semblent complètement aberrantes, celles-ci étant probablement dues à l'instabilité de la couche d'oxyde, tel que présumé précédemment par la mesure du potentiel en circuit ouvert. Le meilleur indice de la stabilisation de la couche d'oxyde reste les courbes juxtaposées.

Étant donné la nature peu prometteuse de cette microstructure α - β du Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al, aucune analyse de surface n'a été faite. Par contre, d'autres essais de corrosion ont été réalisés sur le même alliage ayant subi divers traitements thermiques, tel que spécifié dans la section 4.1.3, modifiant la microstructure. Les tests ont été très concluants, démontrant une excellente résistance en corrosion et une stabilisation accrue de la couche d'oxyde, mais les résultats détaillés ne peuvent être divulgués dans le présent mémoire pour cause de confidentialité.

CHAPITRE 8. Corrosion d'un alliage de Ni_2MnGa

8.1 Tests de corrosion

La polarisation cyclique est encore une fois le seul test de corrosion qui a été effectué sur cet alliage. Une courbe typique est illustrée à la figure qui suit.

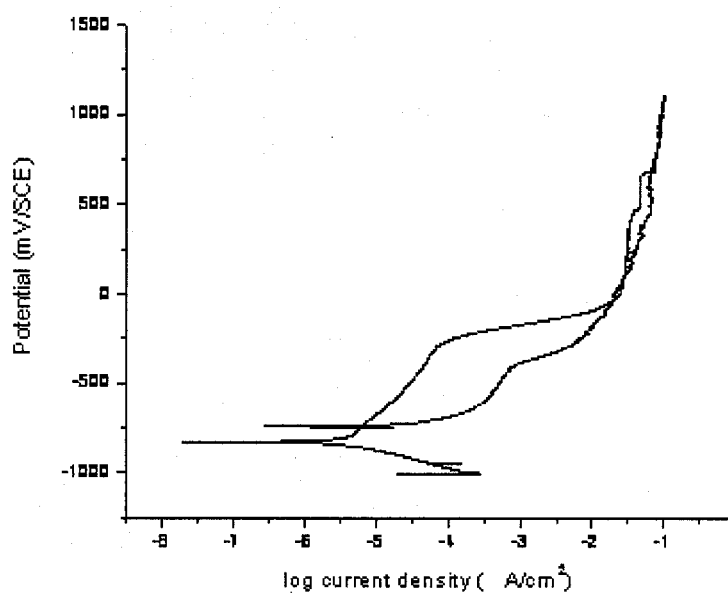


Figure 8.1 : Courbe de polarisation cyclique du Ni_2MnGa

Les paramètres de corrosion, calculés à partir de cette courbe, sont présentés dans le tableau suivant (trois échantillons testés).

Tableau 8.1: Paramètres de corrosion du Ni_2MnGa

E_{corr} (mV)	E_b (mV)	E_p (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	C.R. ($\mu\text{m/yr}$)
-760 ($\pm 63,5$)	-350 (NA)	-700 (NA)	4 ($\pm 8,1$)	200 (± 175)

Dans ce cas, le potentiel de rupture de la couche d'oxyde a été atteint, et à une valeur de potentiel plutôt basse, signifiant une piètre résistance à la corrosion, d'autant plus que la couche d'oxyde se reforme à un potentiel aussi très bas, avoisinant le potentiel de corrosion. Aussi, le courant de corrosion est relativement élevé, de même que le taux de corrosion, dénotant le largage d'une grande quantité d'ions de nickel, manganèse et gallium.

8.2 Caractérisation de surface

8.2.1 Spectroscopie à électrons Auger

Le spectre obtenu nous a indiqué la présence à la surface du matériau de Mn, Ga, Ni, O, C et Cl. La figure suivante montre un profil de concentration acquis sur cet alliage avant le test de corrosion. On peut alors y mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde, qui est d'environ 8nm, ce qui est relativement faible.

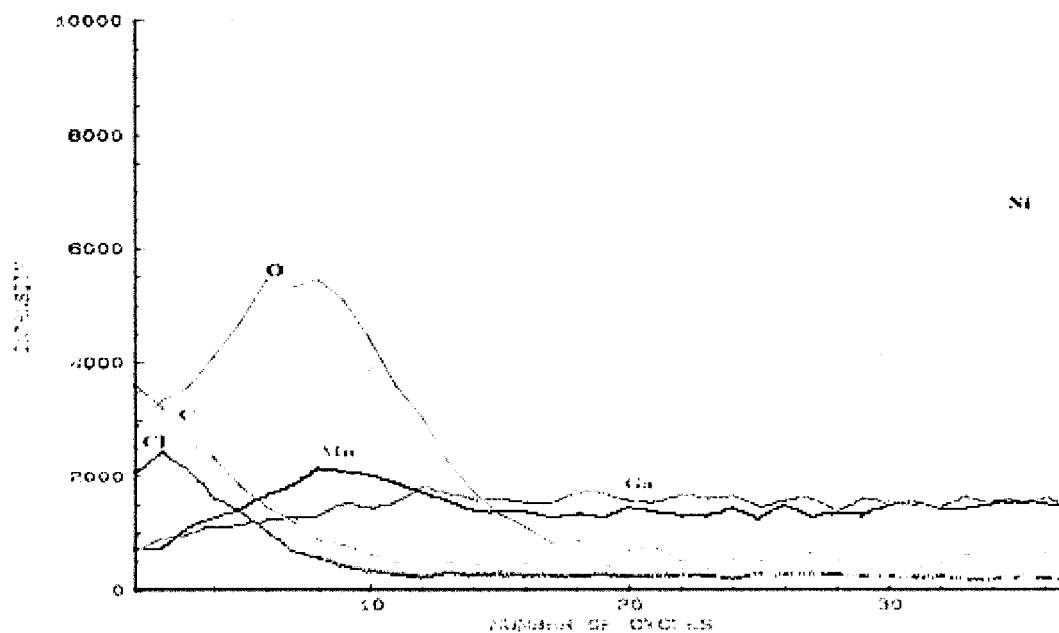


Figure 8.2: Profil de concentration du Ni_2MnGa avant corrosion

Nous pouvons aussi y observer la diminution rapide du chlore et du carbone, contaminants normaux provenant de l'eau et l'air, ainsi que celle, moins prompte, de l'oxygène. Les éléments formant l'alliage, quant à eux, augmentent jusqu'à atteindre la concentration retrouvée dans le centre du matériau. Mais dans le cas du manganèse et du gallium, cette augmentation est moins élevée ; la concentration de ces deux éléments à la surface du matériau est presque identique à celle du centre. Par contre, le nickel semble beaucoup moins présent à la surface.

Étant donné que la surface a été très endommagée pendant la corrosion, il n'a pas été possible de réaliser les mêmes analyses Auger sur les échantillons corrodés.

8.2.2 Microscopie électronique à balayage

Les images prises à l'aide de cette technique sont révélées à la figure 8.3. On peut y voir la surface des échantillons initiaux, ainsi que ceux corrodés.

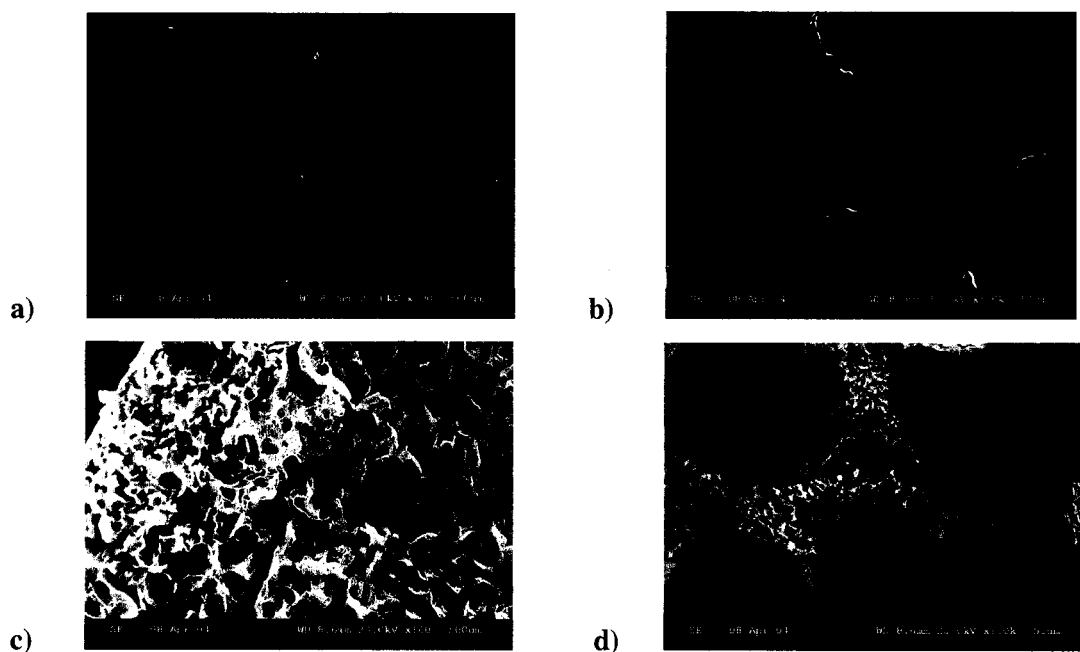


Figure 8.3 : Micrographies (MEB) de la surface du Ni₂MnGa à 100X (a, c) et 1000X (b, d) avant le test de corrosion (a, b) et après corrosion (c, d)

Les échantillons initiaux montrent une surface plutôt lisse, comportant quelques défauts probablement dus au polissage mécanique. Les échantillons corrodés dévoilent une surface très endommagée et poreuse. On peut facilement en affirmer une corrosion uniforme accrue ainsi que la présence de corrosion par piqûres. Ceci s'accorde avec les résultats précédents établis à l'aide des courbes de polarisation cyclique.

Malgré que ce fait ne soit pas directement contextuel au présent mémoire, il est à noter que, sur ces mêmes échantillons, des essais de toxicité ont été faits, et même le contact du matériau avec un milieu cellulaire a considérablement détérioré la surface, laissant paraître une corrosion accentuée aux joints de grain.

CHAPITRE 9. Discussion

Lorsque la toxicité des biomatériaux métalliques est discutée, il est important de considérer plusieurs facteurs soit : i) la résistance à la corrosion du matériau, ii) les ions relâchés par la corrosion et l'usure, iii) l'activité des ions largués et iv) la toxicité des ions eux-mêmes (Hanawa, 2004). Ainsi, au cours de ce mémoire, la résistance à la corrosion de divers alliages émergents dans le domaine biomédical a été évaluée, ainsi que la caractérisation de la surface avec différentes techniques pour constater les variations de la composition, de l'épaisseur, de la morphologie et de l'énergie de surface de la couche d'oxyde. Donc, trois alliages de titane bêta et un alliage de Ni_2MnGa ont été soumis à des tests de polarisation anodique et cyclique, ainsi qu'à des analyses de XPS, AES, MEB et d'angle de contact.

Dans cette étude, nous avons d'abord évalué la résistance en corrosion d'un alliage de titane bêta de composition $\text{Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al}$. La densité de courant et le taux de corrosion sont faibles lorsque comparés à ceux du 316L ou du NiTi , indiquant un largage minimal d'ions dans la solution. Aussi, ses potentiels de corrosion et de repassivation relativement élevés et surtout le potentiel de rupture de la couche d'oxyde non atteint sont d'autres facteurs confirmant sa grande résistance en corrosion. Lorsqu'un semblant de potentiel de rupture est observé, celui-ci est plutôt dû à l'évolution de l'oxygène, soit la dissociation de l'eau. De ce fait, et aussi à cause des changements de la composition de la couche d'oxyde lors de l'intégration de calcium et de phosphore, l'alliage montrera un potentiel de repassivation. Le tableau 9.1 montre les paramètres de corrosion des alliages les plus couramment utilisés dans le domaine biomédical ainsi que les quatre alliages étudiés dans le présent mémoire.

Dans un second temps, deux groupes de titane bêta de composition $\text{Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al}$ ont été étudiés en corrosion. Le premier groupe ayant subi un polissage mécanique et le second un polissage mécanique suivi d'une passivation à l'acide. Ce traitement a

pour effet d'augmenter l'homogénéité de la couche d'oxyde et par le fait même la résistance aux agressions, et cet effet a bel et bien été observé lors des essais de corrosion. En effet, les deux groupes possèdent des paramètres de corrosion très semblables, mais les échantillons passivés démontrent une légère supériorité de par ses potentiels de corrosion et de repassivation plus élevés et par son courant de corrosion plus faible. Les deux groupes démontrent toutefois une bonne résistance à la corrosion par leur potentiel de corrosion pas trop élevé, par leurs très faibles courants et taux de corrosion et aussi par l'acharnement de la couche d'oxyde à ne pas se rompre.

Tableau 9.1: Comparaison des paramètres de corrosion de biomatériaux et les 4 alliages du présent travail après 1 cycle de corrosion (Black et al., 1998, Bundy, 1994, Kim et al., 1997, Liu et al., 2002, Sivakumar et al., 1994, Thierry et al., 2000, Yu et al., 1997, Zardiackas et al., 1996)

Matériaux	E_{corr} (mV)	E_b (mV)	E_p (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	C.R. (μmpy)
NiTi	-270	530	900	0.018	NA
AISI 316L	- 100	365	24	0.53	NA
Ti-6Al-4V	- 118	1300	980	< 1	2.3
Ti-13Nb-13Zr	-220	> 2500	180	0,001	NA
Ti-15Mo	-150	> 1500	300	0,00032	NA
Ti-11Mo-2V-4Nb-3Al*	-210	> 3500	500	0,039	3.12
Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al Polissage mécanique	-378	> 1100	82	0,00496	0,218
Ti-9.5Mo-2V-4Nb-3Al Passivation acide	-309	> 1100	176	0,00457	0,224
Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al	-360 et 27	> 1100	NA	< 0,5	< 4,45
Ni₂MnGa	-760	-350	-700	4	115
Ni ₂ MnGa	-720	NA	6,5	NA	NA

* En gras : alliages étudiés dans le présent mémoire

Le troisième alliage de titane bêta testé, le Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al, a montré un comportement en corrosion complètement différent des deux alliages précédents. Les paramètres reportés dans le tableau 9.1 pour cet alliage sont ceux du groupe n'ayant pas subi de traitement thermique, donc ceux dont la microstructure consiste principalement en la phase bêta mais avec la phase alpha bien présente et répartie de façon non homogène. En observant les paramètres de corrosion, on peut dire de cet alliage qu'il démontre une résistance à la corrosion moyenne, son plus grand avantage étant la couche d'oxyde qui ne s'est pas brisée. Les autres paramètres de corrosion sont plutôt désavantageux pour un alliage de titane. Lors des essais de corrosion, cet alliage a principalement montré une instabilité de sa surface, laissant à désirer. Les autres microstructures testées possédaient une microstructure en phase bêta avec une répartition différente des autres phases (α et ω) et ces dernières sont de différentes tailles. Ces essais ont démontré qu'un traitement thermique approprié permet aussi d'augmenter la résistance à la corrosion d'alliages de titane bêta.

Les faibles taux de corrosion observés pour les alliages de titane testés, particulièrement les deux premières compositions, appuient la conclusion d'une grande biocompatibilité préliminaire de ces matériaux candidats pour le remplacement articulaire. Le largage d'ions est un phénomène important à quantifier car les ions peuvent causer de la toxicité locale ou systémique. Il est toutefois important de se rappeler que ce n'est pas tous les éléments relâchés dans le corps humain qui sont néfastes. En effet, lors du largage, l'ion peut réagir activement avec une molécule inorganique ou d'eau, ou encore se combiner avec une biomolécule. Seulement dans le dernier des cas il sera possible d'observer une réaction adverse. Les ions de titane, de zircon, de niobium et de tantale sont très actifs et vont réagir avec l'eau plutôt que les molécules biologiques (Hanawa, 2004).

En comparant les deux premiers groupes de titane bêta avec le troisième alliage, on note une grande différence dans les comportements lorsque soumis à des essais de corrosion, malgré la grande similitude de la technique de fabrication et des compositions. On peut supposer que l'influence majeure vient de la taille des précipités de phase α . Celle-ci n'a malheureusement pas été évaluée, ce qui aurait permis la discussion de ce paramètre. Il est cependant possible de poser comme hypothèse que les précipités du troisième alliage de titane étaient de plus grande taille, ce qui a pu causer une certaine corrosion galvanique entre les phases présentes, tel que mentionné dans un chapitre précédent, causant la grande instabilité de sa surface.

Les essais de corrosion consistant à effectuer plusieurs cycles ont permis d'observer une stabilisation des paramètres de corrosion de la couche d'oxyde après plusieurs cycles, et ce, même pour l'alliage de titane ayant causé des difficultés.

Quant à lui, le Ni_2MnGa a montré sa piètre aptitude à résister à la corrosion, même si les résultats sont concordants avec l'étude précédente. En effet, par son potentiel de corrosion extrêmement faible de même que son potentiel de rupture et de protection, ainsi que par son courant et son taux de corrosion élevés, cet alliage a démontré qu'il avait tous les défauts qu'un biomatériau ne doit pas posséder. Selon le ASM Handbook, les alliages de nickel sont susceptibles à la piqûration, et cette étude l'a prouvé. Il a aussi été observé dans une étude de Stephen et al.(1999) qu'un dépôt électrochimique de Ni-Mn sur un alliage était plus résistant en corrosion lorsque la microstructure était homogène ou non texturée, nous laissant supposer une meilleure résistance à la corrosion du même alliage lorsque sa microstructure est monocristalline.

Les analyses XPS des deux premiers groupes de titane bêta testés ont montré la présence prépondérante de titane et d'oxygène, ainsi que celle de traces des éléments d'alliages. L'absence des éléments d'alliages à la surface permet de croire à un faible relâchement d'ions lors de la corrosion. Aussi, on note la disparition du Ti et du Ti_2O_3 et la présence

majoritaire de l'oxyde TiO_2 après les essais de corrosion, cet oxyde étant celui le plus stable énergétiquement que le titane peut former. La couche d'oxyde formée lors de la corrosion est donc très stable et résistante. Ces analyses ont aussi montré la présence de calcium et de phosphore à la surface des alliages, sous forme d'oxydes.

La spectroscopie Auger a appuyé les résultats XPS pour le titane bêta quant à la composition de la surface, mais elle a aussi démontré un épaissement de la couche d'oxyde lors de la corrosion ainsi que l'intégration du calcium et du phosphore non seulement à la surface, mais dans la couche d'oxyde formée. Les analyses AES ont aussi permis d'illustrer l'évolution des éléments d'alliage dans la couche d'oxyde, ceux-ci atteignant rapidement la concentration moyenne.

De plus, on a pu déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde initialement présente sur le Ni_2MnGa , et celle-ci s'est avérée très mince (8nm). Cette dernière n'a donc pas pu protéger l'alliage contre la dégradation. De plus, tel qu'illustré par le profil de concentration, il y a la présence de gallium à la surface, qui a pu influencer la résistance en corrosion. En effet, cet élément est reconnu pour son instabilité électrochimique, fait qui a pu contribuer à la rupture de la couche d'oxyde à très bas potentiel.

Les micrographies prises au MEB illustrent bien la résistance en corrosion des alliages de titane bêta car aucun signe de dégradation significatif n'est observé, et ce, même après huit cycles de corrosion. Le Ni_2MnGa a plutôt montré des traces flagrantes de corrosion accentuée, soit par la présence de corrosion généralisée et de piqûres.

L'énergie libre de surface du titane bêta est augmentée après les essais de corrosion, ceci étant dû à l'oxydation et l'incorporation de calcium et de phosphore dans la couche d'oxyde. Les valeurs obtenues, variant entre 53.7 et 62.6 dyn/cm après les essais de corrosion, se situent relativement près des valeurs d'énergie de surface optimale pour l'adhésion des cellules, qui varie entre 44 et 54 dyn/cm (Tengvall, 2001). L'énergie de

surface est un facteur influençant grandement l'attachement cellulaire, plus que la rugosité de surface (structuration de microtextures), qui est un facteur secondaire. En effet, cette dernière joue un rôle consistant d'ancrage plutôt au niveau macroscopique. Par contre, le contrôle de l'énergie de surface est une stratégie plus efficace pour la manipulation de l'attachement cellulaire aux matériaux métalliques, augmentant la pérennité de l'implant (Hallab et al., 2001).

Effectivement, la surface de la prothèse implantée sera en contact d'abord avec les protéines et les cellules sanguines, qui tendront à s'adsorber sur l'implant par des forces électrostatiques et hydrophobes, cette adsorption étant régulée par l'énergie de surface. Il est donc nécessaire de tenter de cibler les protéines qui effectueront le contact entre les premières cellules attachées et l'implant, malgré que cela reste encore un défi à relever dans les prochaines années. L'immobilisation de peptides RGD a montré promouvoir l'attachement cellulaire, mais la difficulté reste encore de cibler les cellules désirées (Porté-Durrieu et al., 2004). Cette différenciation protéique permettrait l'évitement de la formation d'une couche fibreuse autour de l'implant, celle-ci diminuant le transfert de charges ainsi que le bon fonctionnement de la prothèse (Tirrell et al., 2002). Ainsi, un matériau possédant de forts liens avec l'eau (surface hydrophile) perturbe faiblement les protéines, alors qu'une surface hydrophobe peut dénaturer les protéines qui s'y adsorberont. Cette dénaturation doit être évitée pour permettre un bon attachement cellulaire (Kasemo 2002).

Les techniques de caractérisation n'ont montré aucun changement majeur entre les échantillons ayant subi un ou plusieurs cycles de corrosion. Elles ont plutôt permis d'évaluer le nombre de cycles après lesquels la couche d'oxyde semble se stabiliser, qui est de quatre ou cinq, dépendamment de l'alliage.

L'absorption atomique a permis d'évaluer la quantité d'ions de vanadium et d'aluminium, éléments considérés comme étant les plus toxiques, qui a pu être relâchée dans la solution de Hank's pour le premier groupe de titane bêta. Ces valeurs sont très faibles, soit inférieures à 0,05ppm, qui est en fait la limite de résolution de l'appareil. Cette analyse vient donc appuyer les résultats de corrosion qui démontrent une excellente résistance à la corrosion des alliages de titane en phase bêta.

L'intégration de calcium et de phosphore dans la couche d'oxyde peut être expliquée comme suit dans le cas d'une simple immersion. Lorsque la couche d'oxyde de titane se retrouve en contact avec de l'eau, la surface s'hydrate selon deux réactions, une réaction acide et une basique. Lorsque le titane est en contact avec de l'eau à pH neutre, les hydroxydes acides et basiques liés au titane sont pour la plupart neutre, sauf une fraction des hydroxydes acides qui ont été déprotonés. La surface devient ainsi chargée négativement. Aussi, au contact d'une solution simulant les fluides corporels contenant du calcium, la charge est rapidement équilibrée par l'adsorption du Ca^{2+} (Textor et al., 2001).

Ainsi, lors d'essais de corrosion, le calcium et le phosphore vont eux aussi entrer dans l'échange ionique entre la couche d'oxyde et la solution. L'intégration du calcium et du phosphore a été observée à plusieurs reprises et dans des études différentes. En effet, après immersion de fibres de titane dans des solutions simulant les fluides corporels, Healy et al. (1996) ont constaté l'incorporation de P et Ca dans la couche d'oxyde, surtout pendant les premiers jours d'immersion, alors que cette dernière s'épaississait. Hanawa et al. (1998) ont plutôt observé l'intégration de phosphore, ce dernier entraînant ensuite l'incorporation du calcium lors de la repassivation, soit lors de la formation de la couche d'oxyde après endommagement. Une autre étude a noté, quant à elle, une amélioration de la résistance à la corrosion lorsque le titane a été implanté d'ions calcium et phosphore (Krupa et al., 2001). L'incorporation du calcium et du phosphore est donc positive, voire recherchée.

CHAPITRE 10. Conclusion et perspectives

Le titane et ses alliages ont été le sujet de plusieurs études dans les années passées à cause de leurs propriétés exceptionnelles comme biomatériaux. Les alliages de titane bêta possèdent de meilleures propriétés mécaniques, soit un faible module d'élasticité, une bonne résistance mécanique et à la fatigue, ainsi qu'une meilleure résistance à la corrosion que les alliages de titane conventionnels, expliquant l'intérêt croissant de ce matériau métallique dans le domaine biomédical. Généralement, le titane bêta offre le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion.

La présente étude de corrosion des trois alliages de titane bêta a permis d'évaluer les modifications de la couche d'oxyde lors d'agressions dans un liquide ressemblant au sang, offrant des informations importantes qui permettent ainsi d'anticiper le comportement du matériau lorsque implanté.

La résistance en corrosion d'un alliage repose sur l'adhérence, l'homogénéité et la stabilité de la couche d'oxyde à la surface du matériau. Les alliages de titane bêta ont généralement démontré une très bonne résistance en corrosion puisque leur couche d'oxyde est majoritairement formée de TiO_2 , oxyde de titane le plus stable. Un traitement de surface peut diminuer la quantité de défauts dans la couche d'oxyde, et un traitement thermique peut amener la formation de précipités de secondes phases de taille et de répartition différentes, ces deux techniques permettant d'améliorer significativement la stabilité de la couche d'oxyde. Non seulement ces alliages sont résistants à la dégradation, mais lors de la corrosion, ils vont augmenter cette résistance par l'augmentation l'épaisseur de leur couche d'oxyde et l'incorporation de calcium et de phosphore dans celle-ci.

Le Ni_2MnGa , peu étudié en corrosion par le passé, a montré un comportement complètement différent de celui du titane bêta. Ce dernier ne possède pas une couche d'oxyde suffisamment stable et résistante pour le protéger contre la dégradation forcée, et une grande quantité de matière est relâchée. Le gallium, reconnu pour sa réactivité et sa toxicité, ne doit en aucun cas être en contact avec les tissus ou les fluides corporels. Il serait possible d'effectuer un traitement de surface afin d'épaissir et de stabiliser la couche d'oxyde, mais l'effet en serait peut être trop subtil et n'améliorerait pas la résistance à la corrosion suffisamment. En regardant ces résultats et une étude précédente (Stephen et al., 1999), on peut présumer qu'un alliage de Ni_2MnGa monocristallin sera meilleur en corrosion qu'un polycristal. La corrosion a tendance à s'initier à des sites de défauts ou aux joints de grains, ainsi l'absence de ces derniers pourrait être significative pour le comportement de l'alliage face aux agressions chimiques.

À partir des résultats obtenus pour le Ni_2MnGa , il est possible de conclure que cet alliage ne présente pas une résistance à la corrosion suffisante pour être utilisé dans des applications biomédicales où il entrerait en contact avec les tissus ou le sang. Par contre, son effet mémoire de forme par induction magnétique est très intéressante et pourrait être exploité pour plusieurs autres applications dans le domaine biomédical. Il serait peut-être tout simplement plus prudent d'envisager un revêtement de polymère pour le protéger des agressions corporelles. Cette éventualité a d'ailleurs déjà été envisagée par l'équipe de Hosoda (2004), qui a étudié la possibilité d'effectuer une matrice de polymère contenant des particules de Ni_2MnGa et d'en exploiter quand même la mémoire de forme par induction magnétique.

Les nouveaux alliages de titane ont maintes fois été étudiés afin d'évaluer la possible toxicité de ces matériaux. Les différentes études réalisées utilisaient divers types de cellules, soit des fibroblastes, des ostéoblastes ou des macrophages. Respectivement, ces cellules sont celles retrouvées dans les muscles, les os, ou sont des cellules du

système immunitaire. Dans toutes ces études, aucune toxicité sévère n'a été constatée, malgré que certaines études aient mis en relation la fine taille de particules de titane et certaines réactions néfastes sur les cellules (Glant et al., 1996, Kim et al., 1997, Zarkackas et al., 1996).

Un biomatériau implanté adsorbe des protéines à sa surface, ce qui améliore le contact tissu-implant (Ratner, 2001). Dans le cas des alliages étudiés dans le présent mémoire, l'intégration de calcium et de phosphore dans la couche d'oxyde lors de la corrosion donne une indication de la possibilité d'une interaction positive entre ces matériaux et des cellules ou des protéines. D'ailleurs, certains tests de cytotoxicité ont été faits sur les alliages de titane, ainsi que sur le Ni_2MnGa . Dans le cas des alliages de titane, aucune toxicité n'a été observée, alors que le Ni_2MnGa démontrait une toxicité après sept jours (Guillemot et al., 2004, Martin et al., 2004, Wu, 2004). Par contre, il serait nécessaire de pouvoir contrôler l'énergie de surface en fonction des protéines à adsorber (tel la fibronectine, protéine augmentant l'adhésion cellulaire), ce facteur étant des plus significatifs et pouvant apporter la formation de tissus ciblés autour de l'implant.

Les implantations animales ont montrées l'apposition de tissus mous sur plusieurs parties de l'implant ainsi que la formation d'une couche fibreuse autour de l'implant (Holgers et al., 2001, Zardackas et al., 1996). Ces mêmes matériaux, ainsi que d'autres alliages de titane, ont démontré *in vivo* une osséointégration, soit par la formation d'une couche d'oxyde entre l'implant et l'os formée de phosphate de calcium, permettant ainsi des liaisons avec les protéines et ensuite les cellules, ou grâce au revêtement d'hydroxyapatite qui crée des liaisons avec les cellules osseuses (Niinomi, 2003, Williams, 2001). Mais le contact implant-os n'est pas direct, la couche fibreuse les séparant est d'environ 10-50 nanomètres d'épaisseur (Perren et al., 2001, Ratner, 2001, Textor et al., 2001). Encore une fois, le défi à relever pour minimiser la couche fibreuse tout en augmentant l'attachement cellulaire est donc de quantifier la contribution des

interactions protéines/surface et de cibler les protéines permettant une meilleure pérennité de l'implant en service ainsi que l'état de surface influençant leur adsorption.

Plusieurs traitements peuvent modifier la surface des alliages de titane, et par le fait même ses propriétés biofonctionnelles. L'avenir réside en l'atteinte d'une surface qui peut aider l'adsorption du calcium et du phosphore, ainsi que la conversion de ces deux éléments en des formes actives qui stimuleront la formation des nouvelles cellules osseuses (Textor et al., 2001). De plus, placer sur la surface du biomatériau des molécules de reconnaissance pouvant permettre des réactions spécifiques du processus de guérison est une voie qui améliorera le génie biomédical (Ratner, 2001).

Finalement, tel qu'observé dans le présent mémoire, la surface idéale doit d'abord combiner une couche d'oxyde très stable, un traitement de surface et une microstructure augmentant la résistance à la corrosion de l'alliage tout en favorisant l'adsorption de calcium et de phosphore. Par contre, la conversion de ceux-ci en éléments actifs en fonction de l'état de la surface reste à évaluer par des essais *in vitro* et *in vivo*, tâche qui s'avère longue et laborieuse.

Aussi, afin d'augmenter la biofonctionnalité de la surface de l'implant, la greffe de peptides permettant de cibler l'adsorption de protéines spécifiques à la formation de cellules osseuses est une voie de recherche à approfondir. Par contre, il faut d'abord bien saisir la cascade des réactions lors de l'implantation, les protéines impliquées dans la formation des cellules, la compétition entre les protéines en fonction de l'énergie de surface, du flux sanguin et plusieurs autres facteurs tels la microstructure, le traitement de surface et les peptides greffés. Ces détails s'avèrent tous importants, consistant aussi à plusieurs heures de travail de recherche. Ainsi, malheureusement, la surface parfaite est encore à plusieurs années de dur labeur d'être atteinte.

Références

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2000. *Annual Book of ASTM standard*. Vol. 03.02. Philadelphia, Pennsylvania.

ASM HANDBOOK [En ligne] Vol.2. 2004.

Disponible : <http://products.asminternational.org/hbk/index.jsp> (page consultée le 20 septembre 2004)

BLACK, J., 1999. *Biological Performance of Materials: fundamentals of Biocompatibility*, 3rd ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 463p.

BLACK, J., HASTING, G. 1998. *Handbook of Biomaterial Properties*. London: Chapman & Hall. 590p.

BHAMBRI, S.K., SHETTY, R.H., GILBERTSON, L.N. 1996. "Optimization of properties of Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si & Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si-0.26O beta titanium alloys for application in prosthetic implants". *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues, ASTM STP 1272*. S.A.Brown and J.E.Lemons (eds), American Society for Testing and Materials. p.89-94.

BUNDY, K.J. 1994. "Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials". *Critical reviews in Biomedical Engineering*. Vol.22. p.139-180.

BURSTEIN, G.T., LIU, C., SOUTO, R.M. 2005. "The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution". *Biomaterials*. Vol.26. p.245-256.

CHEN, J.-Y., TSAO, G.C., ZHAO, Q, ZHENG, W. 2001. "Differential cytotoxicity of Mn(II) and Mn(III): Special reference to mitochondrial (Fe-S) containing enzymes". *Toxicology and applied pharmacology*. Vol.175. p.160-168.

CHERECHUKIN, A.A., TAKAGI, T., MIKI, G., MATSUMOTO, M., OHTSUKA, M. 2004. "Influence of three-dimensional transition elements on magnetic and structural phase transitions of Ni-Mn-Ga alloys". *Journal of Applied Physics*. Vol. 95, no.4. p.1740-1742.

CHERNENKO, V.A., L'VOV, V.A., PASQUALE, M., BESSEGHINI, S., SASSO, C., POLENUR, D.A. 2000. "Magnetoelastic behavior of Ni-Mn-Ga martensitic alloys". *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*. Vol.12. p.3-8.

ENKOVAARA, J., AYUELA, A., ZAYAK, A.T., ENTEL, P., NORDSTROM, L., DUBE, M., JALKANEN, J., IMPOLA, J., NIEMINEN, R.M. 2004. "Magnetically driven shape memory alloys". *Materials Science and Engineering*. Article in press. 9 pages.

EYLON, D., VASSEL, A., COMBRES, Y., BOYER, R.R., BANIA, P.J., SCHUTZ, R.W. 1994. "Issues in the development of beta titanium alloys". *JOM*. Juillet. p.14-15.

FRIBERG, L., NORDBERG, G.F., VOUK, V.B. 1986. *Handbook on the toxicology of metals, Vol.II, 2nd ed.* New York: Elsevier. 709p.

GE, Y., SOZINOR, A., SODERBERG, O., LANSKA, N., HECZKO, O., ULLAKKO, K., LINDROOS, V.K. 2002. "Structure and magnetic properties of a shape-memory NiMnGa alloy". *Materials Science Forum*. Vols.394-395. p.541-544.

GLANT, T.T., YAO, J., JACOBS, J.J. 1996. "Induction of bone resorbing agents by titanium particulates: responses of macrophages, fibroblasts and osteoblasts *in vitro*". *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues, ASTM STP 1272*. S.A.Brown and J.E.Lemons (eds), American Society for Testing and Materials. p.333-345.

GLAVATSKA, N., GAVRILJUK, V., GLAVATSKY, I., GE, Y., SODERBERG, O., JAASKELAINEN, A., ULLAKKO, K., LINDROOS, V.K. 2001. "The effect of time on the evolution of the martensite structure and stain caused by magnetic field in Ni₂MnGa shape memory alloys". *J.Phys.IV France*. Vol.11. p.Pr8-281-Pr8-286.

GOKUL LAKSHMI, S., TAMILSELVI, S., RAJENDRAN, N., BABI, M.A.K., ARIVUOLI, D. 2004. "Electrochemical behaviour and characterisation of plasma nitrided Ti-5Al-2Nb-1Ta orthopaedic alloy in Hanks solution". *Surface and Coatings Technology*. Vol.182. p.287-293.

GROSDIDIER, T., PHILIPPE, M.J. 2000. "Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy". *Materials Science and Engineering*. Vol.A291. p.218-223.

GUILLEMOT, F., PRIMA, F., BAREILLE, R., GORDIN, D., GLORANT, T., PORTÉ-DURRIEU, M.C., ANSEL, D., BAQUEY, C. 2004. "Design of new titanium alloys for orthopaedic applications". *Medical & Biological Engineering & Computing*. Vol. 42. p.137-141.

GURZAU, E.S., NEAGU, C., GURZAU, A.E. 2003. "Essential metals – case study of iron". *Ecotoxicol.Environ.Saf.* Vol.56, no.1. p.190-200.

HANAWA, T., ASAMI, K., ASAOKA, K. 1998. "Repassivation of titanium and surface oxide film regenerated in simulated bioliquid". *J Biomed Mater Res*. Vol.40. p.530-538.

HANAWA, T. 2004. "Metal ion release from metal implants". *Materials Science and Engineering C*. Vol.24. p.745-752.

HEALY, K.E., DUCHEYNE, P. 1996. "Passive dissolution of titanium in biological environments". *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues, ASTM STP 1272*. S.A.Brown and J.E.Lemons (eds), American Society for Testing and Materials. p.179-187.

HOAR, T.P., MEARS, D.C. 1966. "Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants". *Proc.R.Sco.A*. Vol.294. p.486-510.

HOLGERS, K.-M., ESPOSITO, M., KALLTORP, M., THOMSEN, P. 2001. "Titanium in soft tissues". *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. New York: Springer. p.513-560.

HOSODA, H., SUGIMOTO, T., OHKUBO, K., MIURA, S., MOHRI, T., MIYAZAKI, S. 2000. "Characterization of phase transformations, long range order and thermal properties of Ni₂MnGa alloys". *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*. Vol.12. p.9-17.

HOSODA, H., TAKEUCHI, S., INAMURA, T., WAKASHIMA, K. 2004. "Material design and shape memory properties of smart composites composed of polymer and ferromagnetic shape memory alloy particles". *Science and Technology of Advanced Materials*. Article sous presse. 7p.

HSU, R.W.-W., YANG, C.-C., HUANG, C.-A., CHEN, Y.-S. 2004. "Investigation on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V implant alloy by electrochemical techniques". *Materials Chemistry and Physics*. Vol.86. p.269-278.

(1) HSU, R.W.-W., YANG, C.-C., HUANG, C.-A., CHEN, Y.-S. 2004. "Electrochemical corrosion properties of Ti-6Al-4V implant alloy in the biological environment". *Materials Science and Engineering A*. Vol.380. p.100-109.

HUANG, X., CUDDY, J., GOEL, N., RICHARDS, N.L. 1994. "Effect of heat treatment on the microstructure of a metastable β -titanium alloy". *Journal of Materials Engineering and Performance*. Vol.3, no.4. p.560-566.

HUNT, N.P., CUNNINGHAM, S.J., GOLDEN, C.G., SHERIFF, M. 1999. "An investigation into the effects of polishing on surface hardness and corrosion of orthodontic archwires". *The Angle Orthodontist*. Vol.69, no.5. p.433-440.

INOUE, K., ENAMI, K., IGAWA, M., YAMAGUCHI, Y., OHYAMA, K., MORII, Y., MATSUOKA, Y., INOUE, K. 2000. "Possibility of controlling the shape memory effect by magnetic field". *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*. Vol.12. p.25-33.

JHA, S.K., RAVICHANDRAN, K.S. 2000. "High-cycle fatigue resistance in beta-titanium alloys". *JOM*. Mars. p.30-35.

KASEMO, B. 2002. "Biological surface science". *Surface Science*. Vol.500. p.656-677.

KIM, T.-I., HAN, J.-H., LEE, I.-S., LEE, K.-H., SHIN, M.-C., CHOI, B.-B. 1997. "New titanium alloys for biomaterials: a study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity". *Bio-Medical Materials and Engineering*. Vol.7. p.253-263.

KOVACS, P., DAVIDSON, J.A. 1996. "Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys". *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues*, ASTM STP 1272. S.A.Brown and J.E.Lemons (eds), American Society for Testing and Materials. p.163-177.

KRUPA, D., BASZKIEWICZ, J., KOZUBOWSKI, J., BARCZ, A., SOBCZAK, J., BILINSKI, A., RAJCHEL, B. 2001. "The influence of calcium and/or phosphorus ion implantation on the structure and corrosion resistance of titanium". *Vacuum*. Vol.63. p.715-719.

KURODA, D., NIINOMI, M., MORINAGA, M., KATO, Y., YASHIRO, T. 1998. "Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials". *Materials Science and Engineering*. Vol. A243. p.244-249.

LAMOUREUX, J.J. 1994. *Précis de corrosion*. Laval : Editions Beauchemin ltée. 125p.

LAUSMAA, J. 2001. "Mechanical, thermal, chemical and electrochemical surface treatment of titanium". *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. New York: Springer. p.232-258.

LAVOS-VALERETO, I.C., WOLYNIEC, S., RAMIRES, I., GUASTALDI, A.C., COSTA, I. 2004. "Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Vol. 15. p.55-59.

LEE, H., XU, F., JEFFCOATE, C.S., ISAACS, H.S. 2001. "Cyclic polarization behavior of aluminum oxide films in near neutral solutions". *Electrochemical and Solid-State Letters*. Vol.4, no.10. p.B31-B34.

LIU, X.W., SODERBERG, O., GE, Y., SOZINOV, A., LINDROOS, V.K. 2002. "Corrosion behavior of NiMnGa shape-memory alloy". *Materials Science Forum*. Vols.394-395. p.565-568.

LONG, M., RACK, H.J. 1998. "Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective". *Biomaterials*. Vol.19. p.1621-1639.

LOPEZ, M.F., JIMENEZ, J.A., GUTIERREZ, A. 2003. "Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys". *Electrochimica Acta*. Vol.48. p.1395-1401.

LOSSDORFER, S., SCHWARTZ, Z., WANG, L., LOHMANN, C.H., TURNER, J.D., WIELAND, M., COCHRAN, D.L., BOYAN, B.D. 2004. "Microrough implant surface topographies increase osteogenesis by reducing osteoclast formation and activity". *Journal of Biomedical Materials Research – Part A*. Vol.70, no.3. p.361-369.

MARTIN, E., ÉPURE, L., MANCEUR, A., SAVADOVO, O., YAHIA, L'H. 2004. "Biocompatibility study of Ni₂-Mn-Ga magnetic shape memory alloy for biomedical applications". *Proceedings: 7th CanSmart Meeting International Workshop Smart Materials & Structures*. p.245-256.

MATSUMOTO ET AL. 2002. "NiMnGa alloy with a controlled finish point of the reverse transformation and shape memory effect". Patent No. US 6,475,261 B1.

METIKOS-HUKOVIC, M., KWOKAL, A., PILJAC, J. 2003. "The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution". *Biomaterials*. Vol.24. p.3765-3775.

NIINOMI, M. 2003. "Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods". *Science and Technology of Advanced Materials*. Vol.4. p.445-454.

NIINOMI, G.M., EYLON, D., FUJISHIRO, S., OUCHI, C. 2002. "Effect of β phase stability at room temperature on mechanical properties in β -rich $\alpha+\beta$ type Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe". *ISIJ International*. Vol.42, no.2. p.191-199.

OLMEDO, D.G., TASAT, D., GUGLIELMOTTI, M.B., CABRINI, R.L. 2003. "Titanium transport through the blood stream. An experimental study on rats". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Vol.14. p.1099-1103.

OKAZAKI, Y., ITO, Y., ITO, A., TATEISHI, T. 1996. "New titanium alloys to be considered for medical implants". *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues, ASTM STP 1272*. S.A.Brown and J.E.Lemons (eds), American Society for Testing and Materials. p.45-59.

PASQUALE, M., SASSO, C., BESSEGHINI, S., PASSARETTI, F., VILLA, E., SCIACCA, A. 2000. "NiMnGa polycrystalline magnetically activated shape memory alloys". *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol.36, no.5. p.3263-6235.

PASCALE, M., SASSO, C.P., BESSEGHINI, S., VILLA, E., LOGRASSO, T.A., SCHLAGEL, D.L. 2002. "Magnetic and mechanical properties of Ni-Mn-Ga single crystals". *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol.38, no.5. p.2847-2849.

PEACOCK, D. 1997. "Titanium for automotive applications". *Materials World*. Vol.5, no.10. p.580-583.

PELTONEN, L. 1979. "Nickel sensitivity in the general population". *Contact Dermatitis*. Vol.5. p.27-32.

PERREN, S.M., POHLER, O.E.M., SCHNEIDER, E. 2001. "Titanium as implant material for osteosynthesis applications". *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. New York: Springer. p.771-825.

PETERS, J.O., LUTJERING, G. 2001. "Comparison of the fatigue and fracture of alpha + beta and beta titanium alloy". *Metallurgical and Materials Transactions*. Vol.32A, iss.11. p.2805.

PORTÉ-DURRIEU, M.-C., GUILLEMOT, F., PALLU, S., LABRUGÈRE, C., BROUILLAUD, B., BAREILLE, R., AMÉDÉE, J., BARTHE, N., DARD, M., BAQUEY, C. 2004. "Cyclo-(DfKRG) peptide grafting onto Ti-6Al-4V: physical characterization and interest towards human osteoprogenitor cells adhesion". *Biomaterials*. Vol.25. p.4837-4846.

PORTER, D.A., EASTERLING, K.E. 1992. *Phase transformations in metals and alloys*, 2nd ed. Great Britain: Chapman & Hall. 514p.

PRIMA, F., VERMAUT, P., THIBON, I., DEBUIGNE, J., ANSEL, D. 2001. "A low cost metastable beta titanium alloy: Thermal treatments, microstructures and mechanical properties". *J.Phys.IV France*. Vol.11. p.Pr4-241-248.

PROKOSHKIN, S.D. 2003. "Shape memory effects". *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications*, V.Brailovski, S.Prokoshkin, P.Terriault, F.Trochu (eds.). Canada : Université du Québec, École de Technologie Supérieure. p.115-130.

PYPEN, C.M., DESSEIN, K., HELSEN, J.A., GOMES, M., LEENDERS, H., DE BRUIHN, J.D. 1998. "Comparison of the cytotoxicity of molybdenum as powder and as alloying element in a niobium-molybdenum alloy". *J.Mater.Sci.Mater.Med.* Vol.9, no.12. p.761-765.

RATNER, B.D. 2001. "A perspective on titanium biocompatibility". *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. New York: Springer. p.1-12.

SCHENK, R. 2001. "The corrosion properties of titanium and titanium alloys". *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. New York: Springer. p.145-170.

SCHETKY, L.M., WU, M.H., LEI, C.-Y., BURSTONE, C.J. 1999. *Pseudoelastic beta titanium alloy and uses therefore*. 39p. Int.Cl.C22C 14/00, C22F 1/18. Brevet international.

SCHUTZ, R.W. 1994. "Environmental behavior of beta titanium alloys". *JOM*. Juillet. p.24-29.

SCHUTZ, R.W., THOMAS, D.E. 1989. "Corrosion of titanium and titanium alloys". *Metals handbook*. Ohio: ASM International. p.669-697.

SCULLY, J.C. 1990. *The fundamentals of corrosion, 3rd ed.* Toronto: Pergamon Press. 226p.

SHIH, C., LIN, S., CHEN, Y., SU, Y., LAI, S., WU, G., KWOK, C., CHUN, K. 2000. "The cytotoxicity of corrosion products of nitinol stent wire on cultured smooth muscle cells", *J Biomed Mater Res*. Vol.52. p.395-403.

SIVAKUMAR, M., MUDALI, U.K., RAJESWARI, S. 1994. "In vitro electrochemical investigations of advanced stainless steels for applications as orthopaedic implants". *JMEPEG*. Vol.3, no.6. p.744-753.

SOMORJAI, G.A. 1994. "Thermodynamics of surfaces". *Introduction to surface chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons. p.47-61.

STEPHEN, A., ANANTH, M.V., RAVICHANDRAN, V. 1999. "Corrosion behaviour of electrodeposited Ni-Mn alloys – electrochemical impedance measurements". *Anti-Corrosion Methods and Materials*. Vol. 46, no.2. p.117-121.

SUN, Q.Y., SONG, S.J., ZHU, R.H., GU, H.C. 2002. "Toughening of titanium alloys by twinning and martensite transformation". *Journal of Materials Science*. Vol. 37. p.2543-2547.

TENGVAL, P. 2001. "Proteins at titanium interfaces". *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. New York: Springer. p.458-480.

TEXTOR, M., SITTIG, C., FRAUCHIGER, V., TOSATTI, S., BRUNETTE, D.M. 2001. "Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys". *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. New York: Springer. p.172-230.

THIERRY, B., TABRIZIAN, M., SAVADOGO, O., YAHIA, L'H. 2000. "Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy". *J.Biomed.Mater.Res*. Vol.51. p.685-693.

TICKLE, R., JAMES, R.D., SHIELD, T., WUTTIG, M., KOKORIN, V.V. 1999. "Ferromagnetic shape memory in the NiMnGa system". *IEEE Transactions on Magnetics*. Vol.35, no.5. p.4301-4310.

TIRRELL, M., KOKKOLI, E., BIESALSKI, M. 2002. "The role of surface science in bioengineered materials". *Surface Science*. Vol.500. p.61-83.

TORRA, V., TROCHU, F. 2003. "Thermodynamics of the martensitic transformation". *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications*, V.Brailovski, S.Prokoshkin, P.Terriault, F.Trochu (eds.). Canada : Université du Québec, École de Technologie Supérieure. p.9-84.

TROCHU, F., BRAILOVSKI, V., VACHON, N., TERRIAULT, P. 1997. *Les alliages à mémoire de forme et leurs applications industrielles*. École Polytechnique de Montréal. 65p.

VASIL'EV, A.N., ESTRIN, E.I., KHOVAILO, V.V., BOZHKO, A.D., ISCHUK, R.A., MATSUMOTO, M., TAKAGI, T., TANI, J. 2000. "Dilatometric study of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ under magnetic field". *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*. Vol.12. p.35-40.

WANG, K. 1996. "The use of titanium for medical applications in the USA". *Materials Science and Engineering*. Vol. A213. p.134-137.

(1) WANG, K.K., GUSTAVSON, L.J., DUMBLETON, J.H. 1996. "Microstructure and properties of a new beta titanium alloy, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, developed for surgical implants". *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues*, ASTM STP 1272. S.A.Brown and J.E.Lemons (eds), American Society for Testing and Materials. p.76-86.

WEVER, D.J., VELDHUIZEN, A.G., DE VRIES, J., BUSSCHER, H.J., UGES, D.R.A., VAN HORN, J.R. 1997. "Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy". *Biomaterials*. Vol.18. p.1115-1120.

WILLIAMS, D.F. 2001. "Titanium for medical applications". *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*. New York: Springer. p.13-24.

WOLFF, R.K., HENDERSON, R.F., EIDSON, A.F., PICKRELL, J.A., ROTHENBERG, S.J., HAHN, F.F. 1988. "Toxicity of gallium oxide particles following a 4-week inhalation exposure". *J.Appl.Toxicol*. Vol.8, no.3. p.191-199.

WU, M.H. 2003. "Assessment of a superelastic beta TiMo alloy for biomedical applications". *Medical Device Materials – Proceedings of the Materials and Processes for Medical Devices Conference 2003*. p.343-348.

YAHIA, L'H., RYHANEN, J. 2000. "Bioperformance of shape memory alloys". *Shape Memory Implants*. L'H. Yahia (ed.), New York: Springer. p.3-23.

YU, S.Y., SCULLY, J.R. 1997. "Corrosion and passivity of Ti-13%Nb-13%Zr in comparison to other biomedical implant alloys". *Corrosion*. Vol. 53, no. 12. p.965-976.

ZARDIACKAS, L.D., MITCHELL, D.W., DISEGI, J.A. 1996. "Characterization of Ti-15Mo beta titanium alloys for orthopaedic implant applications". *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues, ASTM STP 1272*. S.A.Brown and J.E.Lemons (eds), American Society for Testing and Materials. p.60-74.